# MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
F. SCHNEIDER - New York · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1956

SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MIT 52 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 7. FEBRUAR 1956

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1956

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

## „Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die zu Jahresbänden von etwa 800 Seiten vereinigt werden. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

*Editors of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)*

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

*Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast*

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

*Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 6*

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

*Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5*

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

*Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5*
*Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien*

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

*Fortsetzung auf der III. Umschlagseite*

1956 — 7. u. 8. Heft

## Inhaltsverzeichnis

Seite

**Dangl, F.** Bemerkungen zur Lumineszenzmikroskopie ..... 1105

**Belcher, R.,** and **A. M. G. Macdonald.** The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds. V. ..... 1111

**Schulek, E.,** und **E. Pungor.** Über das Mangan(II)carbonat und einige seiner gasanalytisch wertvollen Eigenschaften ..... 1116

**Schulek, E.,** und **E. Pungor.** Neue Wege in der Gasanalyse. II ..... 1120

**Suter, H. A.,** and **Patricia H. Suter.** A Selective Spot Test for Nitrate Ion 1136

**Shah, G. D., V. S. Pansare,** and **V. N. Mulay.** A Modified Micro-Dumas Method for Rapid Determination of Nitrogen ..... 1140

**Sunner, S., K. J. Karrman,** and **V. Sundén.** Separation of Mercaptans by Gas-Liquid Partition Chromatography ..... 1144

**Ziegler, M.,** und **O. Glemser.** Über den Nachweis von Palladium mit Violursäure ..... 1152

**Sykes, A.** The Determination of Metals in Organic Compounds ..... 1155

**Neu, R.** Mikrogrammnachweis von 3-Hydroxyflavonen mit aromatischen Diarylborsäuren. VI. ..... 1169

**Brandstätter, M.,** und **H. Grimm.** Beitrag zur Polymorphie organischer Verbindungen ..... 1175

**Belcher, R.,** and **M. K. Bhatty.** The Elimination of the Distillation Procedure in the Kjeldahl Method ..... 1183

**Belcher, R.,** and **A. M. G. Macdonald.** The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds. VI. ..... 1187

*Fortsetzung auf der III. Umschlagseite*

Aus dem Lektorat für Fluoreszenzmikroskopie der Hochschule für Bodenkultur Wien

# Bemerkungen zur Lumineszenzmikroskopie

Von

**F. Dangl**

Mit 5 Abbildungen

*(Eingelangt am 4. April 1955)*

Lumineszenzanalytische Untersuchungen haben sich nicht nur bei wissenschaftlichen Arbeiten bewährt, sie haben auch auf vielen Gebieten des praktischen Aufgabenbereiches zeitsparende, mit einfachen Mitteln durchführbare und daher wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeiten eröffnet.

Es seien daher einige Bemerkungen zum gegenwärtigen Stand dieses Fachgebietes und den daraus folgenden Zielsetzungen für weitere Anwendungen gestattet. Die allgemeinen Erscheinungen der Eigen- und Sekundärfluoreszenz bei Erregung mit gefiltertem ultraviolettem Licht können dabei als bekannt vorausgesetzt werden.

Die Tatsache jedoch, daß die Wellenlänge und damit die Energie des erregenden ultravioletten Lichtes eine wesentliche Rolle spielt und viele Substanzen entweder bei kurzwelliger Anregung mit Hilfe von Niederdruck-Quecksilberdampflampen ($\lambda = 2537$ Å), nicht aber mit Hochdruck-Quecksilberdampflampen ($\lambda = 3660$ Å) charakteristische Lumineszenzerscheinungen erkennen lassen oder umgekehrt, stellt eine Möglichkeit zur weiteren analytischen Anwendung dar, von der noch viel zu wenig Gebrauch gemacht wird. Als Beispiel sei auf das Verhalten alpiner Scheelite (Calcium-Wolframate) hingewiesen, die bei Erregung mit langwelligem ultraviolettem Licht kaum oder gar nicht ansprechen, hingegen unter kurzwelligem stark bläulich oder gelblich aufleuchten.

Untersuchungen, die vor rund einem Jahrzehnt an südafrikanischen Scheeliten vorgenommen wurden, zeigten, daß bei diesen eine weißliche oder gelbliche Fluoreszenz auf Beimengungen von Molybdän zurückzuführen sei und der mengenmäßige Anteil von Molybdän gegenüber Wolfram innerhalb gewisser Grenzen fluoreszenzanalytisch unmittelbar

durch Vergleich mit einer Standardreihe erkannt werden kann (U. S.-Patent 2.346.661). Ähnliches Verhalten anderer Mineralien und Substanzen ist bereits längere Zeit bekannt; besonders auffällig sind die unterschiedlichen Fluoreszenzerscheinungen bei Benitoit, einem Barium-Titan-Trisilicat, an dem der Verfasser bei kurzwelliger Erregung blaue, bei langwelliger jedoch rote Fluoreszenz der Kristalle feststellte.

Diese unterschiedlichen Lumineszenzerscheinungen bieten nicht nur im Laboratorium, sondern mit Hilfe tragbarer, aus Batterien gespeister Geräte auch im Gelände und vor allem im Bergbau wertvolle Hinweise.

Allen bisher veröffentlichten Arbeiten über lumineszenzanalytische Betrachtungen war jedoch aus physiologischen Gründen eine Schranke

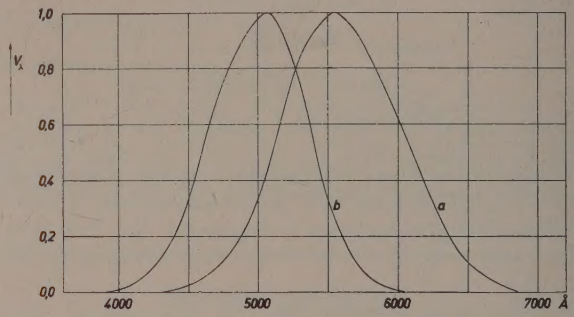



Abb. 1. Augenempfindlichkeitskurven
*a* Zäpfchensehen des helladaptierten Auges oberhalb 3 k/m²; *b* Stäbchensehen des dunkeladaptierten Auges. Leuchtdichte: 1 k/m² = $\pi$ Apostilb

gesetzt, die mindestens eine wesentliche Einengung der Untersuchungsmöglichkeiten darstellt, ja sogar manche zur Gänze ausschließt. Bekanntlich sind die meisten Fluoreszenzerscheinungen verhältnismäßig schwach, so daß bei visuellen Betrachtungen, sei es makroskopisch oder mikroskopisch, Stäbchensehen des dunkeladaptierten Auges grundlegend ist. Damit wird die Augenempfindlichkeit und in weiterer Folge die Wahrnehmbarkeit des sichtbaren Fluoreszenzlichtes von dessen Spektralbereich abhängig, wie die Abb. 1 erkennen läßt. Die größte Empfindlichkeit des menschlichen Auges liegt im gelbgrünen Farbgebiet und fällt sowohl gegen das Blau als auch das Rotorange steil ab. Damit ist bei Anwendung von Fluorochromen und Indikatoren eine keineswegs wünschenswerte Einengung der für praktische Zwecke verfügbaren Substanzen gegeben, da zwangsläufig jene für Untersuchungen herangezogen werden, deren Fluoreszenzstrahlung im hohen Empfindlichkeitsbereich des Auges liegt. Die gleiche Erwägung gilt sinngemäß für Eigenfluoreszenz, da unterhalb eines bestimmten Intensitätswertes nicht mehr Farb-, sondern höchstens Graustufen wahrgenommen werden.

Bei wissenschaftlichen Arbeiten und entsprechendem Aufwand an Geräten können die angedeuteten Schwierigkeiten teilweise beseitigt werden, da sowohl Mikrophotographie als auch Spektrographie, abgesehen von der im Vergleich zum menschlichen Sehapparat höheren Farbenempfindlichkeit der photographischen Schicht, durch längere Einwirkungsdauer die Erfassung bzw. Abgrenzung von Farbbereichen ermöglichen, die mit dem Auge nicht mehr wahrgenommen oder differenziert werden können.

Aber auch diese Untersuchungen beinhalten wesentliche Einengungen der zu behandelnden Probleme, da der erforderliche Zeitaufwand z. B. die Momentanwerte photochemischer Veränderungen bei biologischen Prozessen nicht erkennen läßt.

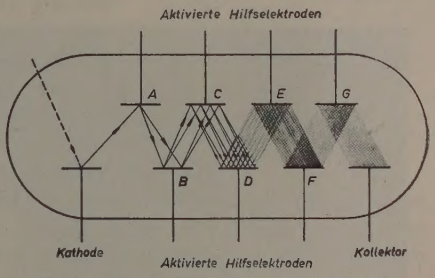


Abb. 2. Elektronenvervielfacher nach *Zworykin*

Der Ersatz des Auges oder der photographischen Schicht durch einen elektronischen Indikator, den Multiplier oder Elektronenvervielfacher, gestattet mit verhältnismäßig einfachen Mitteln, unmittelbar an einem empfindlichen Galvanometer numerische Werte abzulesen, die der Intensität der jeweils vorhandenen Lumineszenzstrahlung proportional sind. Hierbei sind auch jene Fluoreszenzstrahlen, die für das Auge überhaupt unsichtbar sind, erfaßbar. Darüber hinaus gestattet eine derartige Zusatzeinrichtung, allerdings über eine Verstärkeranordnung, die direkte Aufnahme der Nachleuchtkurven an Oszillographen und ermöglicht damit sogar phosphoreszenzmikroskopische Untersuchungen.

Die prinzipielle Anordnung eines solchen Elektronenvervielfachers geht aus der folgenden Abbildung hervor.

Ein auf die Kathode auffallendes Photon löst hier ein Elektron aus, das durch die angelegte Spannung beschleunigt zur ersten Hilfselektrode gelangt, hier *zwei* Elektronen auslöst, die in analoger Weise durch eine Hilfsspannung beschleunigt, zur nächsten Hilfselektrode gelangen usw., je nach der Anzahl der vorgesehenen Hilfselektroden 8- bis 12mal, und damit eine exponentielle Verstärkung des Elektronenstromes ergeben. Bei derartigen Elektronenvervielfachern ist jede Störung durch thermische Molekularbewegung, wie sie in den Kopplungselementen der andernfalls erforderlichen Gleichstromverstärker auftreten, vermieden und ein außerordentlich hoher Verstärkungs- und Wirkungsgrad gewährleistet. Die Anordnung der Haupt- und Hilfselektroden in der praktischen Ausführungsform, die äußerlich einer kleinen Radioröhre ähnelt, zeigt Abb. 3.

Für einfache technologische und biologische Untersuchungen ermöglicht ein einfacher Kunstgriff ohne weitere Hilfsmittel eines wesentliche Herabsetzung der Erfassungsgrenze von Spurenbeimengungen.

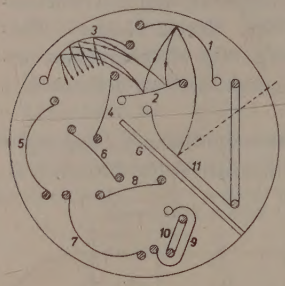



Abb. 3
*1—9* Dynoden für Sekundäremission, *10* Anode, *11* Photokathode, *G* Glimmerabschirmung

Eine Verdünnungsreihe, z. B. von Erdölprodukten in Brunnenwässern oder Verunreinigungen durch Fäkalien, gestattet bis zu einem gewissen Konzentrationswert durch Vergleich der Probe mit Standardlösungen in der Eprouvette durch die Fluoreszenzfarbe und Intensität die Einordnung zwischen dem nächst niedrigeren und nächst höheren Wert. Bei sehr starken Verdünnungen ist aber visuell auf diese Weise keine Differenzierung mehr möglich. Wird jedoch eine kleine Menge eines geeigneten Adsorptionsmittels, z. B. Magnesia usta oder Kaolin zugefügt, so reichern sich die Spurensubstanzen an ihnen an und ergeben Strahlungszentren, die auch für das unbewaffnete Auge deutlich wahrnehmbar sind und noch bei wesentlich höheren Verdünnungen befriedigende Unterscheidungsmerkmale bieten. Auch Filtration der Probe und mikroskopische Betrachtung des Adsorptionsmittels im ultravioletten Licht können weitere Anhaltspunkte ergeben.

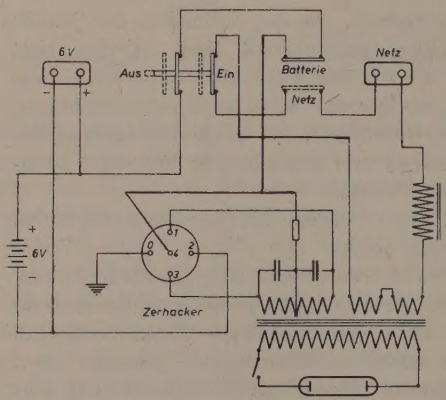



Abb. 4. Tragbare Analysenlampe (Schaltschema)

In einem Brandfall, bei dem der Verdacht einer Brandstiftung vorlag, wurde an verkohlten Holzteilen stellenweise ein starker Niederschlag von Zinkoxyd durch seine bekannte und intensive Fluoreszenz festgestellt. Da die Schmelz- und Verdampfungstemperatur von Zink weit auseinander liegt (Schmp. 419,44° C, Sdp. 907° C), konnten in dem Raum, der teilweise mit Zinkblech verschalt gewesen war, auch nach der völligen Zerstörung die Zonen geringerer und höherer Temperatur abgegrenzt werden.

In diesem Falle wie auch sonst bewährte sich eine tragbare Analysenlampe, die wahlweise von einer Batterie oder vom Lichtnetz betrieben

werden kann. Das prinzipielle Schaltschema eines solchen Gerätes zeigt die Abb. 4.

Einige orientierende Versuche ließen weiters erkennen, daß die heute vielfach in Vergessenheit geratenen Lötrohrproben unter Betrachtung im ultravioletten Licht in vielen Fällen geeignet sind, auf raschem Wege Anhaltspunkte für den Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen zu erlangen. So ist z. B. reines Zink und technisches, das geringe Spuren von Cadmium enthält, durch die Fluoreszenz der einzelnen Zonen auf der Holzkohle mühelos und schnell zu unterscheiden. Lötrohrproben, unter der Analysenlampe betrachtet, sei es makroskopisch oder mit geringer

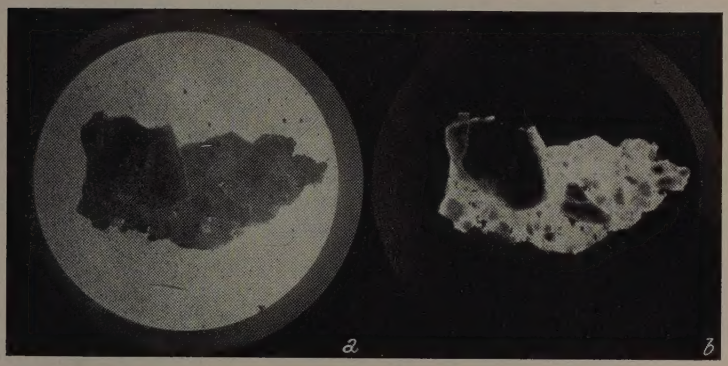



Abb. 5

Lupenvergrößerung, stellen demnach für viele Werkslaboratorien vorteilhafte Schnellprüfmethoden dar.

Die Erkenntnis, daß Adsorptionsvorgänge aus der gasförmigen Phase Fluoreszenzerscheinungen hervorzurufen vermögen, führte zur Feststellung von Flugstaub und Kontrolle der Bewetterung unter Tag, da manche Sprengstoffe an und für sich, auf jeden Fall jedoch durch geeignete Zusätze ihre feinen, in Schwebe bleibenden Staubteilchen im ultravioletten Licht aufleuchten lassen und damit auf einfache Weise deren Beobachtung und Messung ermöglicht.

Schottermaterial, das bei der Druckprobe wesentlich verminderte Festigkeitswerte aufwies, ließ unter der Analysenlampe bituminöse Durchzüge durch deren charakteristische Eigenfluoreszenz erkennen. Diese Durchzüge stellen dünne Schichten verminderter Festigkeit dar, an denen das Material bei Druckbeanspruchung abgleitet. Die Abb. 5a und b zeigen einen Splitter eines Probewürfels im gewöhnlichen und im ultravioletten Licht.

## Zusammenfassung

Es wird auf die analytischen Anwendungsmöglichkeiten der vergleichenden Lumineszenzanalyse bei Erregung mit kurzwelligem und langwelligem ultraviolettem Licht hingewiesen; die allgemeingültigen Grenzen der Beobachtung und deren Erweiterung durch elektronische Hilfsgeräte werden beschrieben. Neue Anwendungsgebiete der Lumineszenzanalyse in Industrie und Technik werden angeführt.

## Summary

The possibilities of applying the comparison luminescence analysis on activation with short and long wave ultraviolet light are pointed out. A description is given of the generally applicable limits of the observation and their extension through electronic aids. New fields of applying luminescence in industry and technology are noted.

## Résumé

Possibilités d'emploi de l'analyse comparative par luminescence sous excitation U. V. de grande ou courte longueur d'onde. Limites de validité des observations; mention de leur extension par la mise en oeuvre de matériels électroniques auxiliaires. Nouveaux domaines d'application de l'analyse par luminescence dans l'industrie et la technique.


## Literatur


[1] *J. De Ment*, Fluorescent Chemicals and Their Applications. Brooklyn: Chemical Publishing Co. 1942.

[2] *A. v. Tschermak-Seysenegg*, Einführung in die physiologische Optik. Berlin: Springer-Verlag. 1942.

[3] *J. A. Radley* and *J. Grant*, Fluorescence Analysis in Ultra-Violet Light. London: Chapman & Hall. 1954.

[4] *C. F. Plattner* und *F. Kolbeck*, Probierkunst mit dem Lötrohre. Leipzig: Barth. 1897.

Department of Chemistry, The University, Birmingham 15, England

# The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds

## V. The Determination of Nitrogen

By

**R. Belcher** and **A. M. G. Macdonald**

*(Received May 4, 1955)*

There is little information in the literature concerning the determination of nitrogen in organic compounds containing fluorine. It has been claimed[1] that the classical *Pregl-Dumas* method is satisfactory and, in fact, it has been widely used, mainly for compounds containing amino groups. Difficulty has been found in obtaining accurate results, however, for certain types of compound[2]: this has also been our own experience. Quite apart from the analysis of fluorine-containing compounds, it is well known that several types of compound fail to decompose completely when the classical methods are used. In choosing a method, therefore, for this determination of nitrogen, we considered that the method of *Kirsten*[3,4] was the most promising, because it had been developed specifically to overcome difficulties which had been encountered with refractory compounds.

*Kirsten* uses a temperature of 1000° C which is much higher than that of the *Pregl-Dumas* method or its modifications. To overcome slagging and other objectionable effects, nickel oxide is substituted for copper oxide. A packing of Hopcalite converts to carbon dioxide the carbon monoxide which is formed both from the decomposition of the organic compound and from the dissociation of carbon dioxide at the high temperature. The temporary filling of nickel oxide is introduced in a nickel gauze capsule and the sample in a platinum boat, following the normal carbon and hydrogen procedure: with the rapid back-stream sweeping before the combustion, the air blank is thus eliminated. The sample is burnt using a movable furnace at 1050° C.

We first applied the *Kirsten* method as originally described to a wide variety of non-fluorine-containing compounds; excellent results were

obtained. However, we have found it expedient to introduce some slight modifications for fluorinated compounds. We required the method only for the analysis of solids or non-volatile liquids so that a gas flow of 10 ml/min.[3] was satisfactory, but the flow of 3 ml/min.[4] would be advisable for volatile compounds. Our initial tests were carried out using nickel gauze capsules[4] for the temporary filling, but the capsules quickly became brittle and were difficult to obtain or make. Boats made from nickel gauze gave equally satisfactory results and, although they also became brittle, they could be easily and quickly constructed by the analyst. Attempts to use a simple roll of nickel gauze in place of the temporary filling gave results 0.5–1% low.

A certain amount of trouble was caused by frequent breakages of the combustion tubes which were of the straight type recommended by *Kirsten* for the microdetermination. The trouble was first ascribed to the attack of fluorine on the tube and, to counteract this, granular silica was added to the temporary filling; the attack was thus considerably reduced though not eliminated. Further breakages suggested that the trouble might also be caused partly by an expansion of the permanent filling on exhaustion; the filling was therefore packed loosely, a small channel being left along the top (cf. *Parks* et al.[5]). The furnaces were left at working temperatures when the apparatus was not in use, thus avoiding thermal strain on the tube, while the carbon dioxide was swept through the tube by the back-stream at a reduced rate. When all these precautions were taken, the life of the tube was prolonged considerably and the tube shewed no greater signs of attack than after a similar number of carbon and hydrogen determinations on fluorinated compounds. It is possible that the treatment of silica tubing before the construction of combustion tubes for nitrogen determinations, which was recommended by *Ingram*[6], would be effective in prolonging the life of the tubes still further.

No difficulty was encountered in obtaining excellent results for most fluorine-containing compounds having nitrogen combined in the form of amino groups, when the time of combustion was 25 minutes. The analysis was then completed in 35 minutes, but the time of combustion could be reduced to 20 minutes for many compounds and the results were equally satisfactory. However, a combustion time of 25 minutes gave results 0.2–0.5% low for compounds containing fluorine and nitro groups, although the results for non-fluorinated nitro compounds were excellent. The former compounds were completely decomposed by controlling the rate of combustion carefully by the movement of the split-type furnace, and by increasing the time of combustion to 30 minutes. These precautions were taken for all compounds containing nitro groups and also for those containing heterocyclic rings or fully fluorinated long

sidechains which might form carbon tetrafluoride and so give high results. The accuracy thus obtained was almost as good as for amino compounds.

Table I

| Compound | N present (%) | N found (%) |
|---|---|---|
| I. *Combustion Time: 25 minutes.* | | |
| N-Trifluoroacetyl-*p*-phenetidine | 6.01 | 6.00 |
| | | 5.96 |
| Bis-trifluoromethylazobenzene | 8.81 | 8.74 |
| | | 8.90 |
| Bis-(N-cyclohexyl)heptafluoroadipamide | 6.41 | 6.39 |
| Bis-trifluoromethylazoxybenzene | 8.38 | 8.34 |
| | | 8.37 |
| *N*-tosyl-*N*-ethyl-*m*-aminobenzotrifluoride | 4.08 | 4.14 |
| Bis-(S-benzylisothiouronium)perfluoroadipate | 9.00 | 9.06 |
| | | 8.96 |
| II. *Combustion Time: 30 minutes.* | | |
| 1-Acetyl-4-trifluoromethylbenzotriazole | 18.39 | 18.40 |
| 2-Nitro-5-acetaminobenzotrifluoride | 11.29 | 11.33 |
| *p*-Nitrobenzotrifluoride | 7.33 | 7.26 |
| 4-4′-Dinitro-3-trifluoromethyldiphenyl | 8.97 | 8.98 |
| 2′-4-4′-Trinitro-3-trifluoromethyldiphenyl | 11.76 | 11.72 |
| 2-Nitro-5-iodobenzotrifluoride | 4.42 | 4.34 |
| Anilinium undecafluorocaproate | 3.58 | 3.52 |
| 1.3-Diimino-2-hydro-perfluorocyclohexane | 11.86 | 11.81 |

All the compounds we have encountered have decomposed satisfactorily by this treatment. Should compounds which are even more refractory fail to respond, the difficulty might possibly be overcome by increasing the temperature of the movable furnace, which would increase the dissociation of the carbon dioxide and hence the amount of oxygen available for combustion. Typical results are given in Table I. The average deviation from the theoretical of 25 successive analyses was 0.048%, which agrees well with the value found by *Kirsten*[3].

## *Experimental*

The apparatus used was essentially the same as that described by *Kirsten*[4] and only the modifications which we have introduced will be described.

a) The straight silica combustion tube, with the usual beak end, was 650 mm long with an internal diameter of 9–10 mm and a side-arm of length 170 mm. The capillaries regulating the flow of carbon dioxide were adjusted to give a forward flow of 9–10 ml/min and a backward

flow of 15–20 ml/min. Connections were made glass to glass and metal to glass with impregnated rubber tubing. A satisfactory bung was made from thick impregnated rubber tubing with a capillary tube (which must not interpose too much resistance to the gas flow) inserted on the inner end and a removable piece of tapered glass rod on the outer end. A single *Müller* nitrometer[7] was used so that the original 4-way tap was replaced by a 3-way tap.

b) The boat which was used for the temporary filling was made from nickel gauze (about 40 mesh), 8 cm 1.5 cm, with a short length of nickel wire, twisted into a hook, secured at one end.

c) Permanent filling: As described by *Kirsten*[4] using nickel oxide, asbestos and Hopcalite only.

d) Temporary filling: Old silica tubes were crushed and the fraction between 10 and 40 mesh was used. The filling contained one part of granular silica to two parts of nickel oxide.

### *Procedure*

The apparatus was prepared and the determinations were made essentially as described by *Kirsten*[4]. Before results of the highest accuracy were obtainable, the permanent filling had to be conditioned by running 2–3 determinations on a suitable standard compound.

For most amino compounds, 10 minutes were taken to bring the movable furnace up to the main furnace and then the furnaces stood almost together for 10 or 15 minutes until micro-bubbles were obtained in the nitrometer.

For compounds containing nitro groups, heterocyclic rings or fully fluorinated long side-chains, the time of traverse was extended to 15 minutes and the furnaces stood almost together for a further 15 minutes. In this case, the movable furnace had to be controlled carefully so that the volatilisation and combustion of the sample, judged by the flow entering the nitrometer, took place smoothly and fairly slowly.

We wish to express our thanks to Dr. *W. Kirsten* and to the late Fröken *Astrid Renman* of the University of Uppsala for considerable advice in setting up the apparatus and for supplying certain accessories; Fröken *Renman* also assembled the initial apparatus. One of us (A. M. G. M.) wishes to thank B. D. H. Ltd. for the grant which made the present investigation possible.

### Summary

*Kirsten*'s method for the determination of nitrogen has been applied to the analysis of fluorine-containing organic compounds. Some slight modifications to the original method have been introduced.

**Zusammenfassung**

Die von *Kirsten* angegebene Methode zur Bestimmung von Stickstoff wurde für die Analyse fluorhältiger organischer Verbindungen angewendet. Einige geringfügige Modifikationen des ursprünglichen Verfahrens werden angegeben.

**Résumé**

On a employé la méthode de *Kirsten* pour la détermination de l'azote de composés organiques contenant du fluor. On a introduit quelques légères modifications à la méthode originale.

**References**

[1] *H. S. Clark* and *O. W. Rees*, Illinois State Geological Survey, Report No. 169, p. 117 (1954).

[2] *R. H. Meen* and *G. F. Wright*, J. Org. Chem. **19**, 399 (1954); *F. P. Johnson*, Ind. Chem. **26**, 544 (1950).

[3] *W. Kirsten*, Mikrochem. **39**, 245 (1952).

[4] *W. Kirsten*, Mikrochem. **40**, 121 (1953).

[5] *T. D. Parks*, *E. L. Bastin*, *E. J. Agazzi*, and *F. R. Brooks*, Analyt. Chemistry **26**, 229 (1954).

[6] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 143.

[7] *A. Müller*, Mikrochem. **33**, 192 (1947).

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität Budapest

# Über das Mangan(II)carbonat und einige seiner gasanalytisch wertvollen Eigenschaften

Von

**E. Schulek** und **E. Pungor**

*(Eingelangt am 6. Juli 1955)*

Für unsere Gasuntersuchungen benötigten wir sauerstoffbindende Substanzen. Wir wandten daher unsere Aufmerksamkeit den Manganverbindungen, hauptsächlich dem Mangan(II)oxyd zu. Letzteres kann aus dem ziemlich stabilen Mangan(II)carbonat auf einfachem Wege hergestellt werden. Wir glauben, durch Mitteilung unserer Erfahrungen über Mangan(II)carbonat bzw. über das durch mäßiges Erhitzen des letzteren herstellbare Mangan(II)oxyd keine überflüssige Arbeit geleistet zu haben.

*Herstellung von Mangan(II)carbonat:* 25 g $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ werden in 50 ml dest. Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert. Die in einem anderen Gefäß mit 200 ml Wasser aus 20 g $NaHCO_3$ hergestellte Lösung wird in ein Becherglas von 600 ml filtriert. Die Mangan(II)chloridlösung wird in die Natriumbicarbonatlösung gegossen. Der sich abscheidende Niederschlag besteht aus Mangan(II)bicarbonat. Das Reaktionsgemisch zeigt nach 10 bis 20 Sekunden lebhafte Gasentwicklung als Folge der Zersetzung des Mangan(II)bicarbonats. Nach Beendigung der Gasentwicklung setzt sich ein hellrosafarbiger Niederschlag ab, der auf Filterpapier abgenutscht, sodann mit Wasser und hierauf mit 98%igem Alkohol 3 bis 4mal unter gründlichem Umrühren gewaschen wird. Der Niederschlag wird durch Luftdurchsaugen getrocknet. Die letzten Spuren Wasser und Alkohol werden durch Waschen mit Pentan entfernt. Bei richtiger Arbeitsweise, das heißt bei Entfernung der gesamten adsorbierten Wasser- und Alkoholmenge, erhält man einen pulverförmigen Niederschlag. Das Mangan(II)carbonat enthält in diesem Falle nur Kristallwasser. Das adsorbierte Wasser muß entfernt werden, weil nicht als Kristallwasser gebundenes Wasser das Mangan(II)carbonat der äußeren Luft gegenüber unbeständig

macht. In solchen Fällen kann die Verbindung nicht einmal einige Tage aufbewahrt werden. Die Anwesenheit von Alkohol ist für die Aufbewahrung günstig. Die Gegenwart von Alkohol beeinflußt aber die Richtung der beim Erhitzen des Mangan(II)carbonats verlaufenden Reaktion sehr stark. In Gegenwart von Alkohol bilden sich auch dann höherwertige Manganoxyde, wenn das Erhitzen in sauerstofffreiem Raum erfolgt. Gleichzeitig bilden sich aus dem Alkohol verschiedene Reaktionsprodukte.

Im Mangan(II)carbonat etwa anwesendes, höherwertiges Mangan wird in einer wäßrigen Suspension von 0,2 bis 0,3 g Mangan(II)carbonat durch Zugabe von 4 bis 5 Tropfen 1%iger Stärkelösung und 5 bis 10 ml analysenreiner Salzsäure nachgewiesen. Bleibt die Lösung farblos, so enthält das Präparat kein höherwertiges Mangan.

Nach unseren Bestimmungen besitzt das Mangan(II)carbonat zwei Moleküle Kristallwasser*. Dieses Kristallwasser ist aber so locker gebunden, daß das Mangan(II)carbonat bereits bei Zimmertemperatur verwittert. Gleichzeitig geht auch die Farbe des Mangan(II)carbonats immer mehr in Weiß über. Sobald der Wasserverlust einen bestimmten Grad erreicht, wird Mangan(II)carbonat dem Luftsauerstoff gegenüber empfindlich. Dies ist der Grund dafür, daß obige Reaktion nach 15 bis 20 Tagen eine Blaufärbung gibt.

*Das Verhalten des* $MnCO_3 \cdot 2\,H_2O$ *beim Erhitzen.* Das Verhalten des Mangan(II)carbonats gegenüber Wärmeeinwirkung wurde in sauerstofffreiem Raum mittels eines Thermoelements geprüft.

Das Kristallwasser geht bei 70 bis 100° verloren.

Der Verlust an Kohlensäure beginnt bei 250°, oberhalb 300° verwandelt sich das Mangan(II)carbonat mit großer Geschwindigkeit in lebhaft grünes Mangan(II)oxyd; die Sauerstoffaufnahme ist in der Umgebung von 200° besonders schnell. Der Grund der bedeutenden Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme konnte mangels einer geeigneten Apparatur nicht untersucht werden. Wir halten es für wahrscheinlich, daß das nach Entfernung des Wassers und der Kohlensäure zurückbleibende MnO-Gitter große Löcher besitzt. In dieses Gitter wird der Sauerstoff allmählich unter Bildung einer Additionsphase eingebaut. Diese Annahme unterstützt die leichte und mit großer Geschwindigkeit bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verlaufende Reduktion des oxydierten MnO mittels Wasserstoff.

Die Reduktion der Oxyde des höherwertigen Mangans mit Wasserstoff beginnt bei 350°. Die braune Substanz wandelt sich dabei in grünes Mangan(II)oxyd zurück. Die Reduktion wird in der Nähe von 400° C stark beschleunigt.

* Nach Ansicht anderer Verfasser enthält Mangan(II)carbonat nur ein Molekül Kristallwasser.

Mangan(II)oxyd bindet nicht nur freien Sauerstoff, sondern zerlegt auch Stickstoffoxyde, so in der Nähe von 200° das Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd und bei 450° bis 500° auch das Distickstoffoxyd.

Infolge dieser Eigenschaften ist das Mangan(II)carbonat für die Entfernung von Sauerstoffspuren aus einigen Gasen ($N_2$, $H_2$) geeignet*. Zwecks besserer Ausnützung ist es empfehlenswert, das pulverförmige Mangan(II)carbonat auf einen Träger mit großer Oberfläche zu verteilen. Stoffe mit kolloidaler Oberfläche, z. B. Bimsstein, sind hierzu wegen der großen adsorbierten Sauerstoffmenge nicht geeignet. Eine Vorbehandlung zwecks Entfernung des Sauerstoffs ist nutzlos, da Bimsstein an der Außenluft sofort neuen Sauerstoff adsorbiert. Vorzüglich geeignet ist dagegen mit Salzsäure ausgekochter und sodann mit Alkohol und Pentan trockengewaschener Glasgrieß.

## Zusammenfassung

Das aus $MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$ durch Eingießen seiner Lösung in eine $NaHCO_3$-Lösung entstandene $MnCO_3 \cdot 2\ H_2O$ kann durch Waschen mit Wasser, dann mit 96%igem Alkohol und darauffolgendes Abspülen mit Pentan getrocknet, 10 bis 14 Tage ohne merkliche Veränderung aufbewahrt werden. Das $MnCO_3 \cdot 2\ H_2O$ verliert sein Kristallwasser bei etwa 70 bis 100°, geht bei 250 bis 300° in hellgrünes MnO über, das sich durch seine hohe Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und überhaupt gegen Gase, die Sauerstoff leicht abgeben können (NO, $NO_2$, $N_2O$), auszeichnet. Die Sauerstoffaufnahme durch MnO geht besonders schnell bei 200° vonstatten. Die Reduktion höherer Manganoxyde kann durch Wasserstoff schon bei 350 bis 400° durchgeführt werden.

Diese Eigenschaften können besonders bei der Analyse von Sauerstoff bzw. Stickstoffoxyde enthaltenden Gasgemischen verwertet werden, worüber in einer weiteren Abhandlung berichtet wird.

## Summary

The $MnCO_3 \cdot 2\ H_2O$, prepared by pouring a solution of $MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$ into a solution of $NaHCO_3$, is washed with water, then with 96% alcohol, rinsed with pentane, and dried. This preparation can be kept for 10 to 14 days without noticeable change. At about 70–100°, the $MnCO_3 \cdot 2\ H_2O$ loses its water of crystallization, and at 250–300° goes over to light green MnO. The latter is distinguished by its high sensitivity to oxygen and other gases which readily release oxygen (NO, $NO_2$, $N_2O$). The oxygen uptake

* Nach unseren Erfahrungen können die in $N_2$ bzw. $H_2$ befindlichen Sauerstoffspuren mit Hilfe alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung nur dann sicher entfernt werden, wenn die Lösung ganz frisch ist. Es ist daher zweckmäßig, nach der die alkalische $Na_2S_2O_4$-Lösung enthaltenden, mit einem Jenaer G-2-Glasfilter versehenen Waschflasche ein geheiztes und mit Mangan(II)carbonat bzw. Mangan(II)oxyd-Glasgrieß-Gemisch gefülltes Quarzrohr zu schalten.

of MnO proceeds especially fast at 200°. The reduction of higher manganese oxides can be accomplished by hydrogen at temperatures as low as 350 to 400°.

These properties can be utilized in the analysis of gas mixtures containing oxygen or nitrogen oxides. A report of this will be given later.

**Résumé**

Il est possible de conserver pendant 10 à 14 jours, sans en remarquer la moindre altération, le carbonate manganeux $MnCO_3$, $2\,H_2O$ obtenu par l'introduction d'une solution de $MnCl_2$, $4\,H_2O$ dans une solution de bicarbonate de sodium, lavage à l'eau, puis à l'alcool à 96° et rinçage au pentane suivi de dessiccation. Le carbonate perd son eau de cristallisation par chauffage à environ 70—80° et se transforme entre 250 et 300° en oxyde MnO vert clair. Cet oxyde se signale par sa grande sensibilité à l'oxygène et aux gaz susceptibles d'en céder facilement (NO, $NO_2$, $N_2O$). L'absorption d'oxygène par MnO est particulièrement rapide à 200°. La réduction par l'hydrogène d'oxydes supérieurs du manganèse a lieu dès 350—400°. Ces propriétés peuvent être mises à profit pour l'analyse de mélanges gazeux contenant de l'oxygène ou des oxydes de l'azote; elle sera décrite dans une communication ultérieure.

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität Budapest

# Neue Wege in der Gasanalyse. II

## Titrimetrische Bestimmung von Gasgemischen

Von

**E. Schulek** und **E. Pungor**

Mit 3 Abbildungen

*(Eingelangt am 6. Juli 1955)*

### 1. Jodometrische Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemischen

#### *a) Makromethode*

*Das Prinzip der Bestimmung:* Die mit einem in einer vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Gasmeßapparat[1] gemessene Gasmenge wird über Mangan(II)oxyd geleitet[2], das den Sauerstoff bei höherer Temperatur unter Bildung höherer Manganoxyde bindet. Die entstandenen Manganoxyde werden auf später zu beschreibende Weise in kaliumjodidhaltiger Salzsäure aufgelöst und das ausgeschiedene Jod gemessen.

*Beschreibung des Apparats:* Der Apparat (Abb. 1) besteht außer der beschriebenen Gasmeßvorrichtung[1] aus nachfolgenden Teilen: Der aus einer mit Reduktionsventil ausgerüsteten Stahlflasche ausströmende Stickstoff wird durch eine mit Jenaer Glasfilter (G 2) versehene und 60 ml 2% $Na_2S_2O_4$ und 2% NaOH enthaltende Waschflasche (*I*) von 250 ml Inhalt geleitet. Diese Waschflasche dient zur Bindung des im Stickstoff etwa vorhandenen Sauerstoffs. An diese Waschflasche ist eine Wasser enthaltende Gaswaschflasche (*II*) üblicher Ausführung angeschlossen, um aus der ersten Waschflasche mechanisch mitgerissene Flüssigkeitstropfen zurückzuhalten. Die Gaswaschflasche (*II*) ist mittels eines Gummischlauchs an einen T-Hahn angeschlossen. Dessen einer Weg dient zur Einleitung von Wasserstoff, der andere ist über einen Gummischlauch mit einem 20 cm langen Quarzrohr von 8 mm Außendurchmesser verbunden. In den Weg des Wasserstoffs wird vor dem T-Hahn eine Wasser enthaltende Gaswaschflasche (*III*) als Blasenzähler geschaltet. Das

Quarzrohr (*IV*) ist mit einem Gemisch aus 15% Mangan(II)carbonat und Jenaer Glasgranulat mit einem Korndurchmesser von etwa 1 mm gefüllt. Das aus Mangan(II)carbonat durch Erhitzen entstehende Mangan-(II)oxyd hält die im Stickstoff verbliebenen Sauerstoffspuren zurück. Nach dem Quarzrohr wird wieder ein T-Hahn zwischengeschaltet, an dessen einen Weg eine Wasser enthaltende Gaswaschflasche (*V*) angeschlossen ist, während durch den anderen Weg das aus der Stahlflasche ausströmende Gas im Notfalle in die Luft geleitet werden kann. Der Gaswaschflasche (*V*) folgen noch zwei weitere (*VI*) und (*VII*). In die Gaswaschflasche (*VI*) werden 25 ml 5%ige Salzsäure und in (*VII*) eine

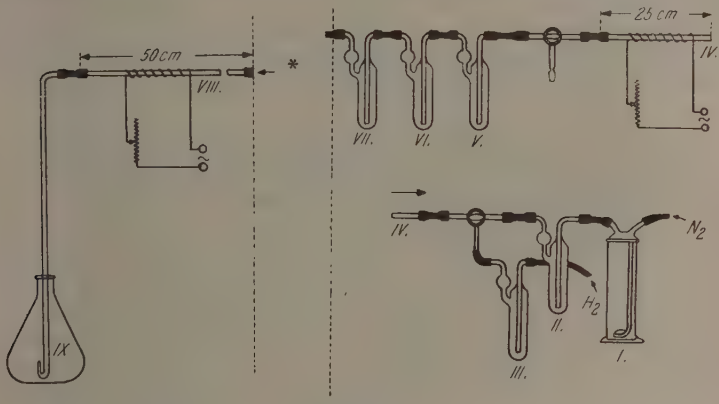



Abb. 1

* Gasmeßvorrichtung der Abb. 1 der ersten Mitteilung[1]

aus 5 ml 5%igem Kaliumjodid und 5 bis 6 Tropfen 1%iger Stärkelösung bestehende Mischung gefüllt. Waschflasche (*V*) verhindert den Eintritt der aus Waschflasche (*VI*) eventuell zurückgesogenen Salzsäure in das Quarzrohr. Waschflasche (*VII*) ist mittels eines Gummischlauchs mit der nach oben gebogenen Öffnung des dreifach verzweigten, aber nur mit einer Bohrung versehenen oberen, am Gasbehälter der Gasmeßvorrichtung befindlichen Hahns verbunden. Die waagrechte Abzweigung dieses Hahns wird mit Hilfe eines Gummischlauchs an ein 50 cm langes Quarzrohr (*VIII*) von 8 mm Durchmesser angeschlossen. Dieses enthält in seinem von der Gasmeßvorrichtung entfernt liegenden Drittel auf einer Strecke von 10 cm das oben erwähnte Gemisch aus Mangan(II)-carbonat und Glasgrieß in gleichmäßiger Füllung, an deren beiderseitigen Enden zwei aus Platinfolien gewundene Pfropfen angebracht sind. An das Quarzrohr (*VIII*) wird ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr geschaltet, das in einer Kapillare endet. Dieses Rohr taucht in einen 100 ml ungefähr

0,1-n Salzsäure enthaltenden, mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben (*IX*) von 300 ml Inhalt, so daß der kapillare Teil des Rohrs sich unterhalb des Flüssigkeitsniveaus befindet.

Die einzelnen Teile des Apparats sind nach dem ersten (25 cm langen) Quarzrohr (*IV*) durch mit Glycerin bestrichene Vakuumgummischläuche Glas an Glas verbunden. Erfahrungsgemäß gelangt in eine derartig zusammengestellte Apparatur von außen Luft nicht einmal in Spuren.

*Reagenzien:* 10%ige Salzsäure (ein von oxydierenden und reduzierenden Substanzen freies, analysenreines Präparat); Kaliumjodid (analysenreines Präparat); 1%ige Stärkelösung[3]; $MnCO_3 \cdot 2H_2O$ (kann selbst hergestellt werden)[2]; $Na_2S_2O_4$ (technisches Präparat); 10%ige Natronlauge; Glasgrieß (Ergon- oder Jenaer Bruchglas wird auf 1 mm Korngröße granuliert); 0,1-n Natriumthiosulfatlösung; 0,01-n Natriumthiosulfatlösung.

*Messung:* Der Gasbehälter wird bei Apparaten mit dreifach verzweigtem Einweghahn auf die übliche Weise gefüllt. Anschließend läßt man zwecks vollständiger Entfernung des Sauerstoffs Stickstoff aus der Bombe durch den Apparat strömen. Nach einiger Zeit wird auf den um das erste Quarzrohr (*IV*) gewickelten Widerstand Strom geschaltet. Bei der ersten Messung erwärmen wir das Quarzrohr auf 300°, wodurch Mangan(II)oxyd erzeugt wird. Bei Serienmessungen muß vor Beginn untersucht werden, ob das im Quarzrohr befindliche Pulver grün oder braun ist. Ist das Pulver braun, so wird durch entsprechende Umstellung des vor dem Quarzrohr befindlichen T-Hahns die Wasserstoffbombe mit dem Quarzrohr verbunden, wobei man letzteres auf 400° erwärmt. Damit aber in das Gesamtsystem kein Wasserstoff gelangt, wird bei der Wasserstoffreduktion der nach dem Quarzrohr befindliche T-Hahn auf die Außenluft umgestellt. Nach Beendigung der an der grünen Farbe des Mangan(II)oxyds kenntlichen Reduktion wird der Wasserstoffstrom abgestellt. Nach entsprechender Umstellung der T-Hähne wird sodann Stickstoff durch das System geleitet.

Es ist zweckmäßig, vor der Gasanalyse zu prüfen, ob nicht Sauerstoff in das System gelangt. Dies wird folgendermaßen durchgeführt: Nachdem durch das System während 15 bis 20 Minuten Stickstoff strömt, wird auch im Quarzrohr (*VIII*), das sich nach dem Gasmeßapparat befindet, Mangan(II)carbonat zersetzt, worauf nach erfolgtem Abkühlen des Rohrs durch Kippen der Waschflasche (*VI*) die in ihr befindliche Salzsäure mit Stickstoff in Waschflasche (*VII*) hinübergedrückt wird. Durch nachfolgendes Kippen der Waschflasche (*VII*) wird das Gemisch ebenfalls mit Hilfe von Stickstoff in das Quarzrohr gedrückt. Das Salzsäuregemisch löst das Manganoxyd auf und der Inhalt des vorgeschalteten Erlenmeyerkolbens färbt sich, falls das System gut abgedichtet ist, nicht blau.

Nun kann die Messung beginnen. Vorher müssen natürlich die Waschflaschen (*VI*) und (*VII*), die Gummianschlüsse, sowie der obere Hahn des Gasbehälters gespült werden; letzterer wird auch getrocknet. Das zur Messung dienende Quarzrohr (*VIII*) wird gespült und getrocknet. Der Apparat wird hierauf durch Einfüllen der Reagenzien auf bereits beschriebene Weise zur Messung bereitgestellt.

Nach Durchspülen mit Stickstoff während 15 bis 20 Minuten zersetzen wir das Mangan(II)carbonat in dem Quarzrohr (*VIII*). Dabei wird das Quarzrohr anfangs nur mäßig erwärmt, und zwar so lange, bis das Wasser aus dem Glasgrießgemisch völlig verdampft. Der Zweck dieses Vorgehens ist die Entfernung der an der Oberfläche der Kristalle unter Umständen adsorbierten Luft zusammen mit dem Wasser. Bei starker Erwärmung des Rohrs würde nämlich der adsorbierte Sauerstoff mit dem sich stellenweise bildenden Mangan(II)oxyd reagieren.

Nach Abtreibung des Kristallwassers wird die Heizung auf zirka 300° gesteigert. Bei 250° beginnend, verwandelt sich das Mangan(II)carbonat in lebhaft grünes Mangan(II)oxyd. Hiernach wird die Heizung auf eine Temperatur von 200 bis 250° im Rohrinnern geregelt. Die Gasmessung wird durch Abdrosselung des Stickstoffstroms und durch Verbindung des oberen, dreifach verzweigten Einweghahns des Gasbehälters mit dem Quarzrohr begonnen. Die Gasmessung wird auf bereits beschriebene Weise[1] durchgeführt, worauf der obere, dreifach verzweigte Einweghahn des Gasbehälters in seine Ausgangsstellung zurückgedreht und der Stickstoffstrom in Gang gesetzt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit wird in dem als Vorlage dienenden Erlenmeyerkolben auf höchstens zwei Blasen in der Sekunde eingestellt.

Das sauerstoffhaltige Gasgemisch oxydiert das Mangan(II)oxyd zu höheren Manganoxyden. Das grüne Mangan(II)oxyd wird je nach der Sauerstoffmenge auf einer kürzeren oder längeren Strecke braun. Die Reaktionszone ist scharf begrenzt.

Die Heizung des Quarzrohrs wird unterbrochen und nach Abkühlen des Rohrs im Stickstoffstrom drücken wir die Salzsäure aus Waschflasche *VI* mit dem Stickstoffstrom in Waschflasche *VII* und anschließend das ganze Gemisch in das Quarzrohr *VIII* hinüber. Das Kaliumjodid und die Stärke enthaltende Salzsäurelösung lösen die Oxyde des Mangans auf und das ausgeschiedene Jod gelangt in den Erlenmeyerkolben. Das mit Salzsäure gespülte Quarzrohr wird vom System abgeschaltet und nach Entfernung des Platinpfropfens an einem Ende spült man den Glasgrieß in den Erlenmeyerkolben. Dies ist nötig, um auch die etwa entstandenen größeren Klumpen von Mangan(IV)oxyd aufzulösen. Das ausgeschiedene Jod wird mit einer 0,1- bzw. 0,01-n Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ml 0,1-n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,8 mg $O_2$ (bzw. 0,5603 ml, 0°, 760 mm).

Die Brauchbarkeit unseres Verfahrens haben wir an der Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft erprobt. Es wurde Luft aus dem Garten des Instituts geprüft. Tabelle 1 enthält unsere Meßergebnisse.

Tabelle 1

| Gas-Temperatur °C | Zimmer-Temperatur °C | Reduzierter Barometerstand | Reduziertes Gasvolumen ml | Verbrauch 0,1-n $Na_2S_2O_3$ ml | Gefundene Sauerstoffmenge ml | Sauerstoffmenge v/v % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 19,0 | 23 | 757,2 | 4,872 | 1,813 | 1,016 | 20,85 |
| 19,5 | 23 | 758,2 | 4,870 | 1,813 | 1,016 | 20,86 |
| 19,5 | 23 | 758,2 | 4,740 | 1,772 | 0,992 | 20,93 |
| 19,0 | 24 | 757,0 | 4,703 | 1,751 | 0,981 | 20,86 |
| 20,0 | 24 | 760,5 | 4,783 | 1,792 | 1,004 | 20,99 |
| 20,0 | 24 | 760,5 | 4,736 | 1,762 | 0,987 | 20,84 |

Mittelwert: 20,89 v/v %. Nach Angaben von *L. W. Winkler*[4] beträgt der Mittelwert des Sauerstoffgehalts der Luft 20,90 v/v%. Nach *Carpenter*[5] beträgt der Sauerstoffgehalt der Luft 20,939 v/v%.

### *b) Mikroverfahren*

Ist Sauerstoff im Gasgemisch nur in sehr kleiner Konzentration (gegen 0,1 v/v%) vorhanden, so kann an Stelle des vorher erwähnten auch ein kürzeres Verfahren zum Ziele führen. Die dazu dienende Apparatur ist bis zum Gasmeßapparat identisch mit der bereits beschriebenen. Nach der Gasmeßvorrichtung wird nicht ein Quarzrohr, sondern ein in Abb. 2 dargestellter Kolben angeschlossen, in dessen Schliff ein mit kapillarer Bohrung versehener Glasstopfen sitzt. Die Kapillare des Stopfens endet in einem Karlsruher Hahn. Dieser und der Stopfen werden mit Vakuumhahnfett eingefettet.

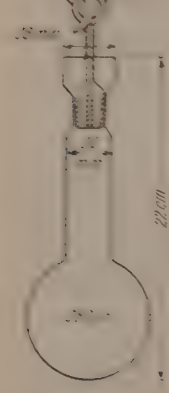


Abb. 2

Außer den unter a) (S. 1122) angeführten sind folgende *Reagenzien* erforderlich: 20%ige Salzsäure (analysenreines Präparat); 5% Kaliumjodid und 5 Tropfen 1%ige Stärkelösung enthaltende n-Natronlauge; 5%ige $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$-Lösung.

*Messung:* Der Apparat wird mit Ausnahme des oben erwähnten Kolbens ebenso zusammengestellt wie beim ersten Verfahren mit dem Unterschied, daß in die Waschflasche (*VI*) 20 ml 20%ige Salzsäure und in die Waschflasche (*VII*) 10 ml Kaliumjodid enthaltende n-Natronlauge gefüllt werden. Nach Zusammenstellung des Apparats läßt man zwecks vollständiger Entfernung des Sauerstoffs aus dem gesamten System Stickstoff durchperlen.

Währenddessen bereiten wir den Kolben zur Messung vor. 20 ml Mangansalzlösung und 20 ml Wasser werden in den Kolben gefüllt. Nach Anschluß an eine Wasserstrahl-Luftpumpe wird der Inhalt des Kolbens zum Sieden gebracht. Sobald die Wasserdämpfe auch in der zum Kolbenhahn führenden Kapillare kondensieren, wird der Hahn abgesperrt und die Wasserstrahl-Luftpumpe abgestellt. Nach Abkühlen des Inhalts wird der Kolben mit dem oberen Karlsruher Hahn des Gasbehälters mit Hilfe eines Vakuumschlauchs verbunden. Die Stickstoffspülung wird noch ungefähr 5 Minuten fortgesetzt. Dann schließen wir den Hahn der Stickstoffflasche und stellen den oberen Hahn des Gasbehälters so, daß letzterer mit dem Kolben in Verbindung gelangt. Durch entsprechende Einstellung des Kolbenhahns wird erreicht, daß das Gas aus dem Behälter in den Kolben angesaugt wird. Die Messung des Gases erfolgt übrigens genau in der in unserer früheren Mitteilung beschriebenen Weise[1].

Der obere Hahn des Gasbehälters wird nun in seine Ausgangsstellung gebracht und die Natronlauge durch Kippen der Waschflasche (*VII*) in den noch immer unter Vakuum stehenden Kolben befördert. Im Kolben scheidet sich weißes Mangan(II)hydroxyd aus, das durch den in den Kolben gelangten Sauerstoff braun wird. Damit das oberhalb der Flüssigkeit befindliche Gas seinen Sauerstoffgehalt vollständig an das Mangan(II)hydroxyd abgibt, wird der Kolbeninhalt durch Schwenken um die Gummiverbindung geschüttelt.

Danach kippen wir die Waschflasche (*VI*) und leeren ihren Inhalt durch Waschflasche (*VII*)] in den noch immer unter Vakuum stehenden Kolben. Die Hydroxyde lösen sich unter der Einwirkung der Säure auf; bei Anwesenheit von Sauerstoff zeigt die Flüssigkeit eine Blaufärbung.

Tabelle 2

| Untersuchtes Gas | Gas- Temperatur °C | Zimmer Temperatur °C | Reduzierter Barometerstand mm | Reduziertes Gasvolumen ml | Verbrauch 0,01-n $Na_2S_2O_3$ ml | Gefundene Sauerstoffmenge ml | Gefundene Sauerstoffmenge v/v % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 19 | 23 | 760 | 12,48 | 0,401 | 0,024 | 0,18 |
| | 19 | 23 | 760 | 13,95 | 0,505 | 0,030 | 0,20 |
| | 19 | 23 | 760 | 12,89 | 0,453 | 0,027 | 0,19* |
| | 19 | 23 | 760 | 13,75 | 0,523 | 0,031 | 0,21* |
| Distick- | 19 | 24 | 760 | 17,30 | 0,305 | 0,018 | 0,10 |
| stoffoxyd | 19 | 24 | 760 | 11,64 | 0,218 | 0,013 | 0,10 |
| Wasserstoff | 19 | 23 | 760 | 21,73 | 0,226 | 0,013 | 0,06 |
| | 19 | 23 | 760 | 14,02 | 0,131 | 0,008 | 0,05 |

* Mit der Mangan(II)carbonat-Methode erhaltene Ergebnisse.

Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,01-n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. 1 ml 0,01-n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,08 mg (bzw. 0,05603 ml) Sauerstoff.

Das hier beschriebene Verfahren haben wir auch mit Methode a) überprüft. Tabelle 2 (S. 1125) enthält unsere Meßergebnisse.

### 2. Jodometrische Bestimmung der Stickstoffoxyde

*a) Bestimmung von $N_2O_3$, bzw. NO und $NO_2$ nebeneinander in Gasgemischen*

Im Zusammenhang mit der Sauerstoffbestimmung gewann auch die Frage der Reduktion von NO und $NO_2$ mittels Mangan(II)oxyd an Interesse. Unsere erste Aufgabe hierbei war zu entscheiden, unter welchen Versuchsbedingungen, bei welcher Temperatur und welcher Gasgeschwindigkeit der mit Mangan(II)oxyd in beschriebener Weise vermengte Glasgrieß zur Reduktion von NO und $NO_2$ geeignet ist, da ihre vollkommene Reduktion die jodometrische Messung der zwei erwähnten Gase ermöglicht.

Nach unseren früheren Beobachtungen verläuft die Bindung des Sauerstoffs mittels Mangan(II)oxyd bei einer Temperatur von etwa 200° fast augenblicklich. Die vollständige Bindung ist an dem grünen, mit MnO vermischten Glasgrieß durch eine scharfe Grenze gekennzeichnet, über die hinaus der Glasgrieß von den höheren Manganoxyden eine braune, fast schwarze Farbe annimmt. Bei der Bindung von NO und $NO_2$ wurde eine derart scharfe Grenze nicht beobachtet. Über die vollständige Bindung der erwähnten Stickstoffoxyde kann ihre bekannt empfindliche Jodstärkereaktion Aufschluß geben. Das mit Mangan(II)-oxyd und Glasgrieß gefüllte Quarzzersetzungsrohr ist mit einer Kapillare verbunden, deren nach oben gebogenes Ende unter die Oberfläche einer Salzsäure-Kaliumjodid-Stärkelösung taucht. Das an der Reaktion im Zersetzungsrohr beteiligte Gas strömt durch die Flüssigkeit. Es tritt eine Blaufärbung der Flüssigkeit auch dann ein, wenn das Gas NO oder $NO_2$ sogar nur in Spuren enthält. Unsere Versuche bewiesen, daß die Stickstoffoxyde in der nachfolgend beschriebenen Versuchsvorrichtung nur dann vollständig gebunden werden können, wenn

1. die zur Bestimmung angewendete Gasmenge 0,2 bis 1 ml beträgt, bzw. diese Menge nicht wesentlich überschritten wird;

2. die Temperatur des Mangan(II)oxyd enthaltenden Glasgrießes bei ungefähr 300° liegt und

3. die Strömungsgeschwindigkeit des Gases eine Blase pro Sekunde beträgt.

Die vorgelegte Kaliumjodid-Stärkelösung färbt sich blau, wenn diese Bedingungen nicht eingehalten werden.

Bei unseren Modellversuchen gebrauchten wir genau bekannte Mengen von $N_2O_3$ bzw. NO. Diese wurden aus Natriumnitrit hergestellt. Hierbei

konnten wir mit Erfolg die von *Schulek* und *Floderer*[6] über die jodometrische Bestimmung der Nitrite beschriebenen Erfahrungen anwenden.

*Beschreibung der Apparatur:* In die erste Waschflasche (*I*) des in Abb. 3 dargestellten Apparats bringen wir eine 2% NaOH und 2% $Na_2S_2O_4$ enthaltende Lösung. An diese Waschflasche ist ein mit MnO-haltigem Glasgrieß gefülltes Quarzrohr geschaltet. Bezüglich der Zusammenstellung der Apparatur sowie der Herstellung der Reagenzien verweisen wir auf die vorgehenden Beschreibungen. Der Zweck dieser Vorrichtung war die Reinigung des als Hilfsgas benutzten Stickstoffs von den immer vorhandenen verunreinigenden Sauerstoffspuren*. Mit

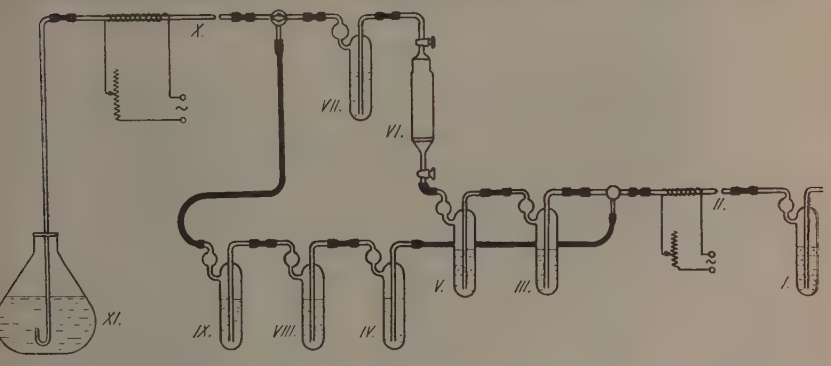



Abb. 3

Hilfe des T-Hahns wird in die an das Quarzrohr geschalteten Waschflaschen (*III*) und (*IV*) Wasser und in die Waschflasche (*V*) 5%ige Schwefelsäure gefüllt. Nach Waschflasche (*V*) ist ein kleiner, mit einem G 3-Filter versehener Apparat geschaltet, der 5 ml 1%ige Boraxlösung mit genau bekannter (0,2 bis 1 mg $N_2O_3$ entsprechender) Menge Natriumnitrit und 1 g Kaliumjodid enthält. Nach dem kleinen, mit Glasfilter versehenen Apparat (*VI*) folgt eine mit 5 ml 20%iger Kaliumjodidlösung gefüllte Waschflasche (*VII*). Letztere ist mit einem in der Abbildung mit (*X*) bezeichneten und mit MnO-haltigem Glasgrieß gefüllten Quarzreaktionsrohr über einen T-Hahn verbunden. Zwischen den beiden T-Hähnen befinden sich die Waschflaschen (*IV*), (*VIII*) und (*IX*), von denen (*VIII*) mit 10%iger Salzsäure und (*IX*) mit 5%iger Kaliumjodidlösung gefüllt ist. Das Reaktionsrohr ist mit einem kapillaren Ansatzrohr versehen, das unter die Oberfläche einer in einem 300-ml-Erlenmeyer-

* Nach Erfahrung von *H. W. Deinum* und *A. Schouten*[7] gelingt die vollständige Entfernung der Sauerstoffspuren aus dem Stickstoffgas nicht einmal mit Hilfe von aktiviertem Kupfer.

kolben (*XI*) befindlichen Lösung taucht. Die Lösung besteht aus 80 bis 100 ml einer mit 10 Tropfen Stärkelösung versetzten, leicht sauren, 1%igen Kaliumjodidlösung. Die einzelnen Teile der Apparatur sind durch einen mit Glycerin bestrichenen Vakuumschlauch Glas an Glas verbunden.

### *Beschreibung des Verfahrens*

*Reagenzien:* 10%ige Natronlauge; $Na_2S_2O_4$ (festes, technisches Präparat); $MnCO_3 \cdot 2\,H_2O$ (selbst hergestellt)[2]; Glasgrieß (aus Jenaer Glas granuliert); 5%ige Schwefelsäure; 10%ige Salzsäure; Kaliumjodid (festes, analysenreines Präparat); $Na_2B_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ (analysenreines Präparat); 0,01-n $Na_2S_2O_3$-Lösung; 1%ige Stärkelösung mit 0,1% Salicylsäure haltbar gemacht[3].

Die erste Aufgabe ist die Entfernung der Sauerstoff-(Luft)spuren aus dem Apparat. Zu diesem Zweck wird durch das gesamte System ein Stickstoffstrom geleitet. Das Stickstoffgas enthält als Verunreinigung stets Sauerstoff, dessen größter Teil durch die in der ersten Waschflasche befindliche alkalische $Na_2S_2O_4$-Lösung gebunden wird. Nach Durchleiten von Stickstoff während 5 Minuten wird ohne Unterbrechung des Gasstroms das im Quarzrohr (*II*) befindliche Mangancarbonat in Manganoxyd verwandelt. Hierzu wird das Rohr mit Hilfe des Heizdrahts elektrisch auf etwa 300° erwärmt. Der Inhalt des Quarzrohrs nimmt rasch grüne Farbe an. Man leitet 10 Minuten vollständig sauerstofffreien Stickstoff durch die Apparatur. Erfahrungsgemäß reicht diese Zeit zur Entfernung der Sauerstoffspuren völlig aus. Anschließend schalten wir den Heizwiderstand des Quarzrohrs (*X*) ein und verwandeln das $MnCO_3$ in MnO. Das Quarzreaktionsrohr wird auf einer Temperatur von 300° gehalten und der Stickstoffstrom so eingestellt, daß pro Sekunde eine Blase durch die Kaliumjodidlösung perlt. Durch Kippen der Waschflasche (*V*) lassen wir in die Nitritlösung 2 bis 3 ml Schwefelsäure eintreten, wodurch Jod ausgeschieden wird. Dieses wird durch das vorhandene Kaliumjodid so stark gebunden, daß nicht einmal Spuren von Jod in Waschflasche (*VII*) gelangen. Das freigewordene NO wird vom Stickstoffstrom in das Reaktionsrohr getrieben, wo es sich quantitativ zersetzt. Man läßt den Stickstoff 20 bis 25 Minuten strömen und stellt dann die Heizung des Quarzrohrs ab. Hierauf wird in das noch warme Rohr vorsichtig, wie bei der Sauerstoffbestimmung beschrieben, Salzsäure-Kaliumjodidlösung gedrückt, wodurch die Manganoxyde in Lösung gehen. Diese Lösung drücken wir in den Vorlagekolben hinüber. Nach Zerlegung des Apparats gießt man auch die Spülflüssigkeit des Quarzrohrs in diesen Kolben. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,01-n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. 1 ml 0,01-n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,15005 mg (0,11205 ml, 0°, 760 mm) NO, bzw. 0,11503 mg (0,056025 ml, 0° 760 mm) $NO_2$.

Da wir unsere Messungen an aus Natriumnitrit bzw. Stickstofftrioxyd durch Reaktion mit Jodid freigesetztem Stickstoffoxyd durchgeführt haben, ist das in Apparat (*VI*) freiwerdende und in Waschflasche (*VII*) etwa in Spuren vorhandene Jod dem Stickstoffdioxyd äquivalent. Es ist daher leicht einzusehen, daß die bei unseren mittels Natriumnitrit durchgeführten Modellversuchen in den Waschflaschen (*VI*) und (*VII*) ausgeschiedene Jodmenge bei richtiger Arbeitsweise genau die Hälfte derjenigen Jodmenge beträgt, die bei der thermischen Zersetzung von Stickstoffmonoxyd mit MnO und bei der Jodidreduktion der hierbei gebildeten höheren Manganoxyde entsteht. Dies ist übrigens auch aus der unsere Versuchsergebnisse zusammenfassenden Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3

| Eingewogenes $NaNO_2$ in $\mu g$ $N_2O_3$ | Für $NO_2$ verbrauchte ml 0,01-n $Na_2S_2O_3$-Lösung | $\mu g$ $N_2O_3$ gefunden | $\Delta$ % | Für NO verbrauchte ml 0,01-n $Na_2S_2O_3$-Lösung | $\mu g$ $N_2O_3$ gefunden | $\Delta$ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 964,6 | 2,53 | 961,3 | — 0,3 | 5,08 | 965,4 | + 0,1 |
| 964,6 | 2,54 | 965,4 | + 0,1 | 5,09 | 967,3 | + 0,3 |
| 964,6 | 2,54 | 965,4 | + 0,1 | 5,10 | 969,2 | + 0,4 |
| 964,6 | 2,53 | 961,3 | — 0,3 | 5,08 | 965,4 | + 0,1 |
| 964,6 | 2,55 | 969,2 | + 0,5 | 5,12 | 974,6 | + 1,0 |
| 480,5 | 1,26 | 478,9 | — 0,3 | 2,53 | 480,8 | + 0,6 |
| 480,5 | 1,25 | 475,1 | — 1,1 | 2,54 | 482,7 | + 0,4 |
| 480,5 | 1,26 | 478,9 | — 0,3 | 2,54 | 482,7 | + 0,4 |
| 480,5 | 1,26 | 478,9 | — 0,3 | 2,56 | 486,5 | + 1,2 |
| 243,0 | 0,64 | 243,4 | + 0,1 | 1,29 | 245,2 | + 0,9 |
| 243,0 | 0,62 | 235,7 | — 3,0 | 1,28 | 243,5 | + 0,0 |
| 243,0 | 0,63 | 239,5 | — 1,4 | 1,28 | 243,5 | + 0,0 |

Die Ergebnisse zeigen klar, wie man bei der quantitativen Prüfung stickstoffoxydhaltiger Gasgemische (NO und $NO_2$) vorgehen muß. Der in unserer Mitteilung I ausführlich beschriebene „Gasmeßapparat" (Gasbehälter und Bürette) muß zwischen die Waschflaschen (*III*) und (*V*) (Abb. 3) geschaltet werden.

Bei der Messung wird wie folgt vorgegangen: Nachdem die ganze Apparatur sauerstofffrei gemacht worden ist, wird der Inhalt von Waschvorrichtung (*VI*) durch Kippen der Waschflasche (*V*) mit Schwefelsäure angesäuert. Erst jetzt beginnt das Abmessen bzw. Eindrücken des zu bestimmenden Gasgemisches.

### *b) Analyse von $N_2O$*

Distickstoffoxyd wird laut Literaturangaben hauptsächlich auf physikalischem Wege bestimmt. Hierher gehören auch diejenigen Ver-

fahren, wonach physikalische oder chemisch bedingte Druck- oder Volumenänderungen der Gasgemische gemessen werden. So ist z. B. $N_2O$ durch Wärmewirkung zersetzbar. In der Nähe von 700° zerfällt das Gas gemäß

$$2\,N_2O \rightleftharpoons 2\,N_2 + O_2$$

zu Stickstoff und Sauerstoff; in kleinem Prozentsatz entsteht aber auch NO[8–10]

$$2\,N_2O \rightleftharpoons 2\,NO + N_2.$$

Zumeist wird das Gas mittels Wasserstoffs reduziert:

$$N_2O + H_2 = H_2O + N_2.$$

Im ersten Fall dient die Volumen- bzw. Druckzunahme, im zweiten Fall die Druck- bzw. Volumenabnahme des Gasgemisches als Maß für $N_2O$. Bei größeren Gasmengen wurde ein Ausfrierverfahren angewandt[9]. Das Distickstoffoxyd wird auf die Temperatur flüssiger Luft gebracht, wobei aber vorher geprüft wird, ob das Gasgemisch auch andere ausfrierbare Gase, z. B. Kohlensäure und Ammoniak, enthält. Sobald deren Abwesenheit festgestellt ist, kann beim Ausfrieren nur das Distickstoffoxyd aus dem Gasgemisch verschwinden. Die Menge der nicht ausfrierbaren Gase kann aus dem Volumen oder aus der Druckabnahme berechnet werden.

Für die Messung des Distickstoffoxyds ist nur ein maßanalytisches Verfahren bekannt[11], dessen Prinzip die Oxydation von Chrom(III)-verbindungen bei hoher Temperatur und die jodometrische Bestimmung des so gewonnenen Chromats ist. Soweit uns bekannt ist, wurde dieses Verfahren kaum angewendet. Das XIV. amerikanische sowie das V. ungarische Arzneibuch[9], die Distickstoffoxyd als offizielles Arzneimittel anführen, schreiben zur Bestimmung des Distickstoffoxyds die Ausfriermethode vor. Bezüglich der Literatur zu dieser Frage verweisen wir übrigens auf die allgemein gebräuchlichen Handbücher.

Bei der Bearbeitung der Methode gingen wir nach folgendem Prinzip vor: Distickstoffoxyd wird durch Erhitzen zersetzt[8], sodann leiten wir das erhaltene Gasgemisch über erhitzten, manganoxydhaltigen Glasgrieß[2] und messen die entstandenen höheren Manganoxyde auf jodometrischem Wege.

### *Beschreibung der Methode*

Wir benutzen zur Messung die in Mitteilung I beschriebene Apparatur[1]. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß sich der der Gasmeßvorrichtung benachbarte Teil des Quarzrohrs in einem auf 800° erhitzten elektrischen Ofen befindet. Der Aufbau des Apparats stimmt sonst mit dem bei der Sauerstoffbestimmung beschriebenen überein. Zwecks Ent-

fernung der Sauerstoffspuren aus dem System läßt man während 10 bis 15 Minuten Stickstoff durch den Apparat strömen. Hiernach wird der Heizofen eingeschaltet und das Mangan(II)carbonat gleichzeitig, ebenfalls durch elektrisches Erhitzen zersetzt. Sobald das Quarzrohr glüht, wird auf die beschriebene Weise eine gemessene Gasmenge eingeführt. Das Distickstoffoxyd zerfällt im Rohr zu Stickstoff und Sauerstoff bzw. Stickstoffoxyd[8–10]. Das so erhaltene Gemisch wird durch auf 200° erhitztes Mangan(II)oxyd gedrückt und die entstandenen höheren Manganoxyde jodometrisch gemessen.

Es ist zu bemerken, daß das Mangan(II)oxyd Stickstoffmono- bzw. -dioxyd ebenfalls zu Stickstoff reduziert. Hiervon überzeugten wir uns übrigens auch durch Versuche. In den als Vorlage dienenden Erlenmeyerkolben wird mit Salzsäure angesäuerte Kaliumjodidlösung gefüllt. Wurde das zersetzte Gas direkt, ohne Berührung mit dem Mangan(II)oxyd durch die Lösung geleitet, so entstand in dieser eine Blaufärbung; im entgegengesetzten Fall trat dagegen die Blaufärbung nicht auf. Vollständigkeitshalber sei erwähnt, daß das Mangan(II)oxyd bei höherer Temperatur (zirka 400°) $N_2O$ auch ohne vorherige Zersetzung zu reduzieren vermag. Auch unsere Tabelle enthält diesbezügliche Angaben. Vor Beginn der Messungen wurde der Sauerstoffgehalt des zu prüfenden Gases ermittelt. Es ergab sich, daß der Sauerstoffgehalt des Gases sehr gering ist. Tabelle 2 enthält die an Distickstoffoxyd gewonnenen Meßergebnisse.

Nach Angaben der Tabelle 4 bestehen zwischen den Ergebnissen der Ausfriermethode und der von uns benutzten Methode wesentliche Unterschiede. Da wir vor Anwendung der Ausfriermethode mit den im V. ungarischen Arzneibuch erwähnten Vorschriften feststellten, daß das von uns untersuchte Distickstoffoxyd keine anderen ausfrierbaren Gase enthält, waren die Ergebnisse für uns überraschend. Obwohl die von uns beschriebene Methode unter verschiedenen Versuchsbedingungen angewandt wurde, waren die Ergebnisse stets die gleichen.

Zwecks größerer Sicherheit wurde das Distickstoffoxyd ausgefroren und das feste $N_2O$ teilweise geschmolzen. Das entnommene Gasmuster ($N_2O$ Nr. 1) wurde erneut geprüft. Die Ausfriermethode ergab 100%iges Gas. Die von uns angewandte chemische Methode gab einen Distickstoffoxydgehalt von nur rund 90 $v/v$%, und zwar auch dann, wenn das geprüfte Gas nochmals ausgefroren, teilweise geschmolzen und das entnommene Muster analysiert wurde. Es soll betont sein, daß das Gas auf mögliche Verunreinigungen, besonders auf Ammoniak und Kohlensäure, wiederholt untersucht wurde. Hieraus schließen wir, daß die wesentlichen Abweichungen zwischen den mit den zwei Verfahren erhaltenen Ergebnissen nicht auf einem Fehler der Methode beruhen, sondern der Grund hierfür in anderer Richtung zu suchen ist.

Tabelle 4

| Bezeichnung des untersuchten $N_2O$ | Reduziertes Volumen des zur Untersuchung benutzten Gases $cm^3$ | $N_2O$-Gehalt des Gasgemisches v/v % | | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|
| | | durch die Ausfriermethode bestimmt | mit dem neuen Verfahren bestimmt | |
| I | 4,46 | 97 | 85,02 | Das Gas wurde unmittelbar dem Behälter entnommen |
| I | 1,83 | 97 | 83,97 | |
| I | 2,93 | 97 | 84,79 | |
| I | 3,47 | 97 | 84,80 | |
| I | 2,02 | 97 | 84,42 | |
| I | 2,85 | 97 | 85,14 | |
| I | 0,206 | 97 | 84,61 | Neues Muster aus demselben Behälter |
| I | 1,180 | 97 | 84,73 | |
| I | 2,78 | 100 | 89,69 | Muster aus dem ausgefrorenen Gas |
| I | 2,75 | 100 | 89,77 | |
| I | 2,42 | 100 | 89,83 | |
| I | 3,25 | 100 | 89,13 | Dasselbe Gas, aber nur über MnO zersetzt |
| II | 2,60 | 86 | 76,94 | Das Gas wurde unmittelbar dem Behälter entnommen |
| II | 2,83 | 86 | 76,22 | |
| II | 5,37 | 100 | 83,61 | Muster desselben Gases nach dem Ausfrieren* |
| II | 8,20 | 100 | 83,60 | |
| II | 7,10 | 100 | 83,14 | |

* Nach dem Ausfrieren wurde das Gas von dem festen $N_2O$ erneut abgesogen und das Muster dem vollständig geschmolzenen, also flüssigen $N_2O$ entnommen.

Die Existenz von zweierlei Distickstoffoxyden, von denen nur das eine durch Wärme zersetzt werden kann, ist auch auf Grund der in der Literatur erwähnten Gleichgewichtsuntersuchungen nicht berechtigt. Bei unseren neueren Untersuchungen wurde fabrikmäßig hergestelltes $N_2O$ mit einer bekannten Menge $N_2$ vermischt und ausgefroren. Die Ausfriermethode ergab die zum Stickstoff gemischte $N_2O$-Menge. Wir glauben, daß die Bildung von Distickstoffoxyd aus Ammoniumnitrat* von einer Nebenreaktion begleitet wird, deren Produkt dreiatomiger Stickstoff: $N_3$ (?) ist. Dieses angenommene $N_3$ kann in seinen physikalischen Eigenschaften dem Distickstoffoxyd nahestehen. Diese kühne Voraussetzung muß durch Untersuchungen unterstützt werden. Einen Beweis kann die vollständige Analyse des Gasgemisches liefern, deren Vorbedingung

* Das von uns untersuchte $N_2O$ wurde aus Ammoniumnitrat hergestellt und in üblicher Weise durch Waschen und Ausfrieren gereinigt.

die Ausarbeitung einer auf neuen Grundlagen beruhenden Methode der Stickstoffbestimmung ist. Über unsere diesbezüglichen Untersuchungen berichten wir in einer späteren Arbeit.

## Zusammenfassung

1. Die Verfasser geben zwei Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoff in Gasgemischen an. Das erste Verfahren ist für relativ hohe Prozentgehalte an Sauerstoff (etwa über 0,1 $v/v\%$) bestimmt. Dabei macht man sich die besonders hohe Sauerstoffempfindlichkeit des Mangan(II)oxyds bei Temperaturen um etwa 200 bis 250° zunutze. Die höheren Oxyde des Mangans werden jodometrisch ermittelt. Das zweite Verfahren, dessen Grundprinzip die Sauerstoffempfindlichkeit des frisch gefällten Mangan(II)hydroxyds und die ebenfalls leichte Bestimmbarkeit der Manganhydroxyde von höherer Oxydationsstufe auf jodometrischem Wege ist, wird zur Analyse von Gasgemischen mit Sauerstoffgehalten unter 0,1 $v/v\%$ empfohlen. Die Verfahren erfordern eine besondere Apparatur, die sowohl die Herstellung des Mangan(II)oxyds bzw. des Mangan(II)hydroxyd, wie auch die Auflösung der gebildeten höheren Oxyde des Mangans in jodidhaltiger Salzsäure unter Luftabschluß ermöglicht. Auch das genaue Abmessen der zur Bestimmung benutzten Gasvolumina (1 bis 10 red. $cm^3$) geschieht mit einer zu diesem Zweck konstruierten Meßvorrichtung, an der allerdings nicht das Gasvolumen selbst, sondern das Volumen der benutzten Sperrflüssigkeit (in unserem Fall Quecksilber) abgelesen wird. Das notwendige Mangan(II)oxyd wird aus Mangan(II)carbonat durch behutsames Erhitzen erhalten.

2. Die Bestimmung von $N_2O_3$ bzw. von NO und von $NO_2$ erfolgt nach dem für die Sauerstoffbestimmung angegebenen, entsprechend modifizierten Verfahren. Das $N_2O_3$ bzw. $NO_2$ wird zuerst mit Jodid zu NO reduziert; das NO wird in Gegenwart von MnO thermisch zersetzt und die dabei entstandenen höheren Manganoxyde jodometrisch titriert.

Die Bestimmung des Distickstoffoxyds kann nach dem für Sauerstoff angegebenen Verfahren ausgeführt werden. Zuerst muß aber das Distickstoffoxyd durch Erhitzen im elektrischen Ofen bei etwa 700 bis 800° zersetzt werden. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Werten nach der Ausfriermethode nicht überein. Verfasser sind der Meinung, daß diese Differenz wahrscheinlich auf die Bildung von $N_3$ (?) bei der Herstellung von Distickstoffoxyd aus Ammoniumnitrat zurückzuführen ist. Die Beweisführung wird vorbehalten.

## Summary

1. Two procedures are given for the determination of oxygen in gas mixtures. The first is intended for relatively high percent contents of oxygen (approximately more than 0.1 $v/v\%$). In this the remarkably high oxygen sensitivity of

manganese (II) oxide at temperatures of around 200 to 250° is employed. The higher oxides of manganese are determined iodometrically. The second procedure is based on the oxygen sensitivity of freshly precipitated manganese (II) hydroxide and the similary easy determination by iodometric means of the manganese hydroxide of higher oxidation states. It is recommended for the analysis of gas mixtures whose oxygen content is less than 0.1 $v/v\%$. Both procedures require a special apparatus, which makes possible the preparation of the Mn(II) oxide as well as the Mn(II) hydroxide, and also the solution of the resulting higher oxides of manganese in hydrochloric acid containing iodide, without access of air. Furthermore, the accurate measurement of the gas volumes (1 to 10 red. $cm^3$) is accomplished by means of a measuring device constructed for this purpose. Of course, the gas volume itself is not read off but that of the confining liquid (in the present case mercury). The Mn(II) oxide needed is prepared from Mn(II) carbonate by cautious heating.

2. The determination of $N_2O_3$ or of NO and $NO_2$ is made by a suitable modification of the procedure described for the determination of oxygen. The $N_2O_3$ or $NO_2$ is reduced to NO by means of iodide; the NO is thermally decomposed in the presence of MnO and the resulting higher manganese oxides are titrated iodometrically. The determination of nitrous oxide can be accomplished by the procedure given for oxygen. However, the dinitrogen oxide must first be decomposed by heating in an electric furnace at about 700–800°. The values obtained do not agree with those yielded by the freezing out method. The authors believe that the difference is due probably to the formation of $N_3$ (?) when the nitrous oxide is prepared from ammonium nitrate. The proof is reserved.

## Résumé

1° Les auteurs décrivent deux techniques de dosage de l'oxygène dans les mélanges gazeux. La première technique est prévue pour la détermination de teneurs en oxygène relativement élevées (supérieures à environ 0,1% en volume). On y met à profit la grande sensibilité de l'oxyde de manganèse (II) à l'oxygène à des températures comprises entre 200 et 250° environ. Les oxydes supérieurs du manganèse formés sont ensuite dosés par iodométrie.

La seconde technique est fondée sur la sensibilité à l'oxygène de l'hydroxyde de manganèse (II) fraîchement précipité et le dosage facile des hydroxydes de manganèse de valences d'oxydation supérieures par iodométrie; elle est recommandée pour la détermination de l'oxygène dans les mélanges gazeux, pour des teneurs inférieures à 0,1% en volume.

Les deux techniques nécessitent l'emploi d'un appareil spécial qui permet d'effectuer à l'abri de l'air, les opérations telles que la préparation de l'oxyde ou de l'hydroxyde de manganèse (II) ou encore la réduction des oxydes supérieurs du manganèse par l'acide chlorhydrique ioduré. La mesure précise de la prise d'essai du mélange gazeux (1 à 10 ml) est également effectuée dans un appareil de conception spéciale dans lequel on détermine non pas le volume du gaz proprement dit, mais le volume nécessaire du liquide sur lequel il est recueilli (mercure). L'oxyde de manganèse (II) employé comme réactif est préparé en chauffant avec précautions du carbonate de manganèse (II).

2° Le dosage de $N_2O_3$ ou encore de NO ou de $NO_2$ est effectué à l'aide de la technique décrite pour le dosage de l'oxygène, modifiée comme suit.

$N_2O_3$ (ou $NO_2$) est d'abord réduit en NO par un iodure; NO est décomposé par chauffage en présence de MnO et les oxydes supérieurs de manganèse formés dans cette réaction sont ensuite déterminés par iodométrie. Le dosage du protoxyde d'azote peut être effectué comme celui de l'oxygène mais il est alors nécessaire de provoquer sa décomposition préalable par chauffage en four électrique à une température de 700 à 800°. Les résultats obtenus ne concordent pas uniformément avec ceux que fournit la méthode par congélation. Les auteurs attribuent cette différence à la formation vraisemblable de $N_3$ (?) lors de la préparation du protoxyde d'azote à partir du nitrate d'ammonium; ils se réservent vérifier cette hypothèse.

## Literatur

[1] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1005.

[2] *E. Schulek* und *E. Pungor*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1116. Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 213 (1950).

[3] *E. Schulek*, Analyt. Chim. Acta **2**, 80 (1948).

[4] *L. W. Winkler*, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Stuttgart: F. Enke. 1931. S. 31.

[5] *E. A. Riesenfeld*, Lehrbuch der anorganischen Chemie. Zürich: Rascher. 1950. S. 212.

[6] *E. Schulek* und *I. Floderer*, Z. analyt. Chem. **123**, 198 (1941).

[7] *H. W. Deinum* und *A. Schouten*, Analyt. Chim. Acta **4**, 287 (1950).

[8] *E. Briner, Ch. Meiner* und *A. Rothen*, Helv. Chim. Acta **9**, 409 (1926).

[9] U. S. P. XIV (1952) Mack Printing Co., Easton Pa. — Vgl. auch Pharm. Hung. Ed. V.

[10] *L. K. Nash*, Analyt. Chemistry **22**, 114 (1950).

[11] *A. Wagner*, Z. analyt. Chem. **21**, 374 (1882).

Rollins College, Winter Park, Florida (U. S. A.)

# A Selective Spot Test for Nitrate Ion

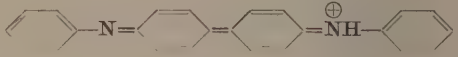
By

**Hans A. Suter* and Patricia H. Suter**

*(Received August 14, 1955)*

The present paper proposes an improvement of the common diphenylamine test for nitrate ion[1] making it selective for this ion. It is well known that this spot test for nitrate ion is encumbered by numerous positive interferences. Most oxidizing agents other than nitrate ion readily oxidize diphenylamine (I) in sulfuric acid solution to the blue quinoidal compound (II).

I



II

This property of diphenylamine renders it an useful indicator in titrations employing oxidizing agents. However, the non-selective oxidation of diphenylamine is a disadvantage when this compound is to be used as a reagent for the detection of nitrate ion.

According to *Feigl*[2] most interferences can be averted by heating the evaporation residue of the alkalized test solution to 400–500° C prior to the addition of diphenylamine. *Frerichs*[3] proposed an extraction of the test solution with diethyl ether. The ether extract is then tested with diphenylamine in concentrated sulfuric acid. Chromic acid, which would also be extracted by ether and would interfere with the diphenylamine reaction for nitrate ion, is removed by shaking the ether extract with aqueous sulfuric acid.

* Present address: Celanese Corporation of America, Clarkwood, Texas.

It has been found that the positive interferences with the test caused by the more common oxidizing agents can be rapidly removed by treating a drop of the acidified test solution with solid sodium sulfite. In an acidic solution, sulfite ion reduces all oxidizing agents tested, except the nitrate ion.

In the presence of nitrite or much iodide, iodate, or periodate, the test fails, however. Iodate and periodate are reduced to iodide by the sodium sulfite. When sulfuric acid is added to a solution containing relatively large amounts of iodide ion, elementary iodine is generated and its dark brown color hides the blue color of the quinoidal compound. The blue color escapes detection if the original sample solution contains more than 1 mg iodine per milliliter in the form of iodide, iodate, or periodate.

The interference of the nitrite ion may be overcome. In the presence of nitrite, the sulfite reduces not only the nitrite but also any nitrate ion present, and a negative test is obtained even when the sample contains nitrate. The reduction of the strongly oxidizing nitrate ion by the sulfite is prevented only by the low rate of this reaction. This rate, however, is greatly increased by the presence of small amounts of nitrite ion so that nitrate cannot be detected in the presence of nitrite if the latter is eliminated by reacting it with sulfite. This difficulty can be overcome by destroying the nitrite ion with sodium azide in acidic solution, whereafter any other oxidizing agents which may be present are reduced with sodium sulfite before adding the diphenylamine reagent.

*Procedure:* To a drop of the test solution in a depression of a white spot plate a few milligrams of solid sodium azide is added followed by two drops of 6 M sulfuric acid. After the gas evolution has ceased, a few milligrams of solid sodium sulfite are added and two additional drops of 6 M sulfuric acid. The mixture is stirred with a thin glass rod or toothpick and five to ten drops of diphenylamine reagent are added. The formation of a blue color indicates the presence of nitrate ion.

*Limit of identification:* 0.5 $\mu g$ $NO_3^-$.

*Dilution limit:* 1 : 100000.

*Reagents:*
Sodium azide, solid.
Sodium sulfite, solid.
Sulfuric acid, 6 M.

Diphenylamine reagent: 250 mg of ammonium chloride is added to 90 ml of water. To this solution is added a solution of 250 mg of diphenylamine in about 100 ml conc. sulfuric acid. After cooling the volume is made up to 250 ml with conc. sulfuric acid.

With the above procedure 0.5 $\mu g$ of nitrate ion could be detected in the presence of 500 $\mu g$ of the following oxidizing agents:

Hydrogen peroxide
Nitrite ion
Chlorate ion
Bromate ion
Ferricyanide ion
Chromate ion
Permanganate ion
Vanadate ion
Molybdate ion
Tungstate ion
Iron (III) ion
Cerium (IV) ion.

With the exception of the iron (III) ion none of these oxidizing agents develop a color when no nitrate ion had been added. The blue color developed with the iron (III) solution was traced to small quantities of nitrate ion present in the reagent grade salt. The manufacturer's analysis claims a maximum nitrate ion concentration of 0.01%. An iron (III) chloride solution prepared by dissolving metallic iron in hydrochloric acid and oxidizing the iron (II) to iron (III) with hydrogen peroxide gave no blue coloration when tested with the proposed procedure.

## Acknowledgement

The authors wish to express their appreciation for financial assistance given them under a Cottrell grant by the Research Corporation.

## Summary

The well known test for nitrate ion employing diphenylamine in sulfuric acid solution has been made selective by reducing oxidizing agents present with sodium sulfite. In nitrite-free nitrate ion solutions which are acidic, sulfite does not reduce nitrate ion. In the presence of nitrite, nitrate ion can be identified by first destroying the nitrite with sodium azide and subsequent reduction of other oxidizing agents with sodium sulfite. With this procedure 0.5 $\mu$g of $NO_3^-$ per drop can be detected readily.

## Zusammenfassung

Der bekannte Nitratnachweis mit Diphenylaminschwefelsäure wird durch die Reduktion gleichzeitig anwesender oxydierender Stoffe selektiv. In nitritfreien, sauren Nitratlösungen wird Nitrat durch Sulfit nicht reduziert. Bei Gegenwart von Nitrit läßt sich Nitrat nachweisen, indem man zunächst das Nitrit mit Natriumazid und dann die übrigen oxydierenden Stoffe mit Sulfit reduziert. Nach diesem Verfahren lassen sich 0,5 $\mu$g Nitrat in einem Tropfen leicht nachweisen.

**Résumé**

Le test bien connu de détection de l'ion nitrate par une solution de diphenylamine dans l'acide sulfurique a été rendu sélectif par la réduction des agents oxydants présents par le sulfite de sodium. Le sulfite ne réduit pas l'ion nitrate dans les solutions acides exemptes d'ions nitrites. L'ion nitrate peut être identifié en présence d'ion nitrite après destruction préalable de ce dernier par l'azide de sodium suivie de la réduction des autres agents oxydants par le sulfite de sodium. Cette méthode permet de déceler promptement 0,5 $\mu$g d'ions $NO_3^-$ dans une goutte.

**Literature Cited**

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. I. Amsterdam: Elsevier. 1954. p. 299.
[2] *F. Feigl*, ibid., p. 300.
[3] *G. Frerichs*, Arch. Pharm. **243**, 80 (1905); Analyst **30**, 174 (1905).

National Chemical Laboratory of India, Poona-8, India

# A Modified Micro-Dumas Method for Rapid Determination of Nitrogen

By

**G. D. Shah, V. S. Pansare, and V. N. Mulay**

With 1 Figure

*(Received August 24, 1955)*

The Pregl-Dumas method for the determination of nitrogen has been modified by several workers to achieve rapidity[1–6] or to make it universally applicable[1,7–9]. *Colson*[4] observed that a much faster stream of carbon dioxide could be used for sweeping the combustion products in the determination of nitrogen by micro-Dumas if the length of the metallic copper column in the combustion tube filling is increased. Thus the time required for each analysis was reduced to about thirty-five minutes. However, in these cases, additional time is required for heating and cooling the combustion tube between the successive analyses, for charging the new sample and a fresh temporary filling. Hence, for a series of analyses the actual time required is much more. *Schöniger*[6] and *Shelberg*[2] reduced the working time by employing the "two tube" technique. By using the usual carbon and hydrogen combustion tube and a small glass tube for introducing the mixture of sample and copper oxide, thus making the assembly suitable for carrying out a number of analyses in series, without discontinuing heating of the permanent filling, *Dirscherl* and *Wagner*[5] reduced the time for each analysis to about forty minutes. In the classical Pregl-Dumas method the time required is about an hour.

In the present method, we also use the usual carbon and hydrogen combustion tube[10] and modify the filling of the tube and the performance of the analysis so that a series of analyses can be carried out rapidly and continuously without changing the temporary filling or discontinuing heating. Thus the positive error due to adsorption of air by the copper oxide is also minimized. The sample for combustion is weighed in a porcelain or platinum boat and introduced in the combustion tube. In

the instance of difficultly combustible substances which are likely to leave chars, the sample is sandwiched between layers of fine copper oxide. The boat is followed by a 4- to 5-cm long roll of oxidized copper gauze. By this method three analyses are easily done in about 1 to $1^1/_2$ hours depending on the amount of nitrogen in the sample, each analysis taking about 20 to 30 minutes on an average, including the time required for weighing the next sample, draining of alkali in the nitrometer and sweeping of the tube by carbon dioxide to obtain microbubbles after introducing the sample for the next analysis.

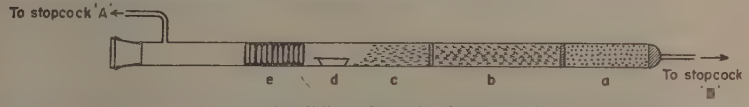



Fig. 1. The Filling of the Combustion Tube
*a* Coarse Copper Oxide; *b* Metallic Copper; *c* Fine Copper Oxide; *d* Boat; *e* Oxidized Copper Gauze

### *Filling of the Combustion Tube*

The "Vycor" combustion tube[10] for carbon and hydrogen determination is cleaned and dried. Preignited asbestos is gently pressed against the capillary constriction to form a plug of 3- to 4-mm thickness. This is followed by the addition of a 10-cm layer of coarse copper oxide and a 15-cm layer of copper wire pieces, separated by an asbestos plug of 2-mm thickness. Another 2-mm thick asbestos plug is placed after the copper layer and the filling is completed by addition of a 10-cm layer of fine copper oxide. The tube is placed on the metal stand in such a way that the copper oxide filling facing the nitrometer extends about 6-cm beyond the stand. The rest of the permanent filling and a part of the temporary filling is in the furnace. The side arm of the tube is connected to the carbon dioxide reservoir, the boat with the sample is introduced, and a 4- to 5-cm roll of oxidized copper gauze is put in place. The mouth of the tube is closed with a rubber stopper and the other end of the tube is connected to the nitrometer. This and other equipment used are as described by *Niederl* and *Niederl*[10]. Air in the combustion tube is displaced by carbon dioxide until microbubbles are obtained. The filling is now heated for about an hour in a slow stream of air-free carbon dioxide, and a blank combustion is run to condition the temporary filling and the gauze. After determining a satisfactory blank the apparatus is ready for use.

### *Performance of the Determination*

It shall be understood that stopcock *A* connects the combustion tube with the source of carbon dioxide and that stopcock *B* leads to the azotometer.

The sample is weighed in a porcelain or platinum boat and then introduced into the combustion tube while stopcocks *A* and *B* are closed. The boat containing the sample is followed by a roll of oxidized copper gauze. The end of the tube is closed and the tube is swept with carbon dioxide which is released into the atmosphere. When microbubbles are observed, the stopcock *A* is closed and stopcock *B* is opened completely to the nitrometer, thus bringing the pressure in the combustion tube into equilibrium with the atmospheric pressure. The nitrometer is filled with 50% solution of potassium hydroxide and the combustion is started from the end of the gauze facing the carbon dioxide inlet. The burner is slowly moved to reach the boat in about 2 minutes; it is kept below the boat for about 3 to 4 minutes and then gradually moved near the furnace in about 1 to 2 minutes, thus completing the combustion in about 7 to 8 minutes. A current of carbon dioxide is restored at a rate of 2 ml/min to sweep the combustion products, and the secondary combustion is carried out in about 2 minutes. The rate of flow of carbon

Table I

| No. | Sample | % Nitrogen | |
|---|---|---|---|
| | | Observed | Computed |
| 1 | Blank (benzoic acid) | 0.015 | |
| | | 0.015 | |
| 2 | Acetanilide | 10.28 | 10.37 |
| 3 | Acetanilide | 10.44 | |
| 4 | Acetanilide | 10.35 | |
| 5 | Nicotinic acid | 11.34 | 11.38 |
| 6 | Nicotinic acid | 11.45 | |
| 7 | Nicotinic acid | 11.35 | |
| 8 | Benzidine | 15.18 | 15.21 |
| 9 | Benzidine | 15.41 | |
| 10 | Azobenzene | 15.49 | 15.38 |
| 11 | Azobenzene | 15.53 | |
| 12 | Diphenylcarbazone | 23.22 | 23.33 |
| 13 | Acridine | 7.92 | 7.82 |
| 14 | Diphenylamine | 8.26 | 8.28 |
| 15 | 8-Hydroxyquinoline | 9.74 | 9.65 |
| 16 | $\alpha$-Naphthylamine | 9.57 | 9.79 |
| 17 | $\beta$-Naphthylamine | 9.84 | 9.79 |
| 18 | Unknown substance | 7.70 | 7.8* |
| 19** | Hippuric acid | 7.40 | 7.82 |
| 20** | Hippuric acid | 7.60 | |
| 21** | Hippuric acid | 7.52 | |
| 22** | Thiamine hydrochloride | 16.80 | 16.61 |
| 23** | Thiamine hydrochloride | 16.48 | |

* By Pregl-Dumas.
** Samples sandwiched between copper oxide layers.

dioxide is gradually raised to 5 or 6 ml/min as the size of the bubbles becomes smaller. Usually the microbubbles appear after about 25 to 30 ml of carbon dioxide have been used for sweeping. Stopcock *A* is closed and the alkali in the nitrometer is allowed to drain before the reading is taken, during which time the next sample is introduced into the tube and sweeping is carried out to remove air from the tube.

**Acknowledgment**

The authors wish to express their gratitude to Dr. *R. C. Shah* for his valuable advice and encouragement.

**Summary**

The Pregl-Dumas method for the estimation of nitrogen has been modified to make it suitable for the rapid performance of a number of analyses in series. The usual combustion tube for carbon and hydrogen determination is used, and the tube filling and procedure are modified.

**Zusammenfassung**

Die Stickstoffbestimmung nach Pregl-Dumas wurde abgeändert, um die schnelle Durchführung von Serienanalysen zu ermöglichen. Das für Kohlenstoffbestimmungen übliche Verbrennungsrohr wird benutzt. Die Substanz wird in einem Schiffchen eingeführt, auf das eine Rolle aus oxydiertem Kupferdrahtnetz folgt.

**Résumé**

Modification de la méthode de *Pregl-Dumas* pour permettre le dosage rapide de l'azote en série. Emploi du tube habituellement utilisé pour le microdosage du carbone et de l'hydrogène avec modification du remplissage et de la technique.

**Literature**

[1] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **19**, 925 (1947).
[2] *E. F. Shelberg*, Analyt. Chemistry **23**, 1492 (1951).
[3] *W. C. Alford*, Analyt. Chemistry **24**, 881 (1952).
[4] *F. Colson*, Analyst **75**, 264 (1950).
[5] *A. Dirscherl* and *H. Wagner*, Mikrochem. **36/37**, 628 (1951).
[6] *W. Schöniger*, Mikrochem. **39**, 229 (1952).
[7] *W. Kirsten*, Mikrochem. **39**, 245 (1952).
[8] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 131.
[9] *H. Swift* and *E. S. Morton*, Analyst **77**, 392 (1952).
[10] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*, Organic Quantitative Micro Analysis, 2nd ed. New York: Wiley. 1942. p. 107.

Department of Analytical Chemistry, University of Lund, Sweden

# Separation of Mercaptans by Gas-Liquid Partition Chromatography

By

**S. Sunner, K. J. Karrman, and V. Sundén**

With 8 Figures

*(Received September 30, 1955)*

The quantitative separation and determination of the lower aliphatic mercaptans on an ultra-micro scale has been achieved in a gas-liquid partition chromatographic column packed with Carborundum (size-graded 180) and using dioctyl phthalate containing 5% diphenylamine as the liquid phase. The column was surrounded by a steam jacket and oxygen-free nitrogen was used as carrier gas. The effluent gas passed into a solution of iodine and potassium iodide in 70% ethanol constituting a redox half element. The potential of the element was directly recorded on a Leeds & Northrup Speedomax recorder, 10 mV full deflection. Mercaptans were quantitatively absorbed and oxidized by the iodine solution, changing the ratio $[I^-]^2 : [I_2]$ and thus the potential of the element.

On a 2.4-m column the $C_3$ to $C_5$ alkyl mercaptans could be separated with exception of the two pairs *tert.* amyl + *n*-butyl mercaptans and 2- + 3-pentanethiols. In a mixture (100 $\mu$g) of several mercaptans, each component could be quantitatively determined to within 0.03 to 0.04 $\mu$val. By chosing a small excess of iodine as compared to the amount of mercaptan, the sensitivity can be made very high, about $10^{-9}$ mole per mV deflection.

## Apparatus and Method

In the main the technique introduced by *Martin* and *James* has been used[1–3]. The columns consisted of 4-mm internal diameter glass tubing of varying lengths, 1.2, 2.4 and 4.0 m, all fitting into vapour jackets of maximum 1.4 m length, Fig. 1. The 2.4-m column was made from 2 sections, the 4.0-m column from 4 sections of glass tubing, by sealing

the sections together and putting on a small side tube at each bend (*c*). At the entrance the column was provided with a side tube for the inlet of the carrier gas (*a*). At the exit a 1-mm capillary tube was sealed to the column. A second capillary tube bent at right angles was attached to the end of the column allowing the gas to escape into a small beaker containing the iodine-iodide solution and constituting the detector part of the assembly. A bundle of fine platinum wires was inserted into the end of the tubing in order to reduce the size of the emerging gas bubbles thus assuring complete absorption of the mercaptans. The vapour jacket was attached at one end (*e*) to a round-bottomed flask in which an appropriate liquid could be boiled, and at the other end (*f*) to a reflux condenser, the condensate being returned to the boiler.

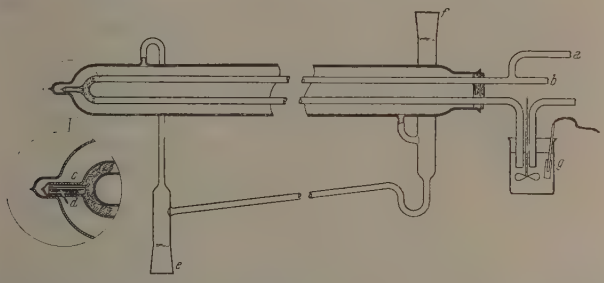



Fig. 1. Plan view of the column and the redox half cell unit. *a* = gas inlet; *b* = sample inlet; *c* = side tubing, sealed and containing *d*; *d* = glass rod; *e* = connection to the boiler; *f* = connection to the reflux condenser; *g* = platinum electrode

*The packing.* Several packing materials were tried (quartz, sand, kieselguhr, carbon and Carborundum). Carborundum was found to be the best choice for our purpose. Different mesh sizes were also tried, and mesh 180 to 220 gave the best results.

*The liquid phase.* In the preliminary investigations the following different liquids were tried: silicon oil, polyethylene oxide, triethanolamine, paraffin oil and dioctyl phthalate; dioctyl phthalate was found to be slightly better than paraffin oil. Substances of different hydrogen acceptor ability were added to the liquid phase, ranging from an aliphatic amine (octadecylamine) to phosphoric acid. However, no remarkable change in retention of the mercaptans could be found. The addition of 5% diphenylamine to the dioctyl phthalate improved the separation ability (Fig. 2) and this composition of the liquid phase was therefore used in the final experiments.

*Filling of the column.* A two-section column was filled as follows: prior to sealing the exit section to the rest of the column, a small pad of glass fibre was introduced into the glass tubing close to the capillary

tube. A similar pad was also applied to the inlet tube. The column was mounted in a vertical position and a glass funnel was connected to the auxiliary glass tubing. The column ends were closed by pieces of rubber tubing fitted with clamps. The column was then completely filled with the dioctyl phthalate-diphenylamine solution (diluted with purified ligroin, 3 to 5 times) so that the liquid extended into the funnel. Small portions of Carborundum were stirred into the liquid at regular intervals and allowed to settle to the bottom of the two sections. The sedimentation process was closely watched and from time to time pressure was applied to the top tube of the column, allowing the liquid to escape at the bottom and preventing the column from becoming dry. Finally, when the column was filled, pressure was again applied and the liquid was drained out as completely as possible. The auxiliary tube was cleaned thoroughly, a close fitting glass rod, 12 mm in length, was inserted and the tube was sealed (Fig. 1). Thus, the dead space in the bend could be kept very small. The column was freely suspended in the vapour jacket, support being obtained at one end from the auxiliary tube reaching into the finger of the jacket, and at the other end from the cork stopper closing the jacket. The four-section column was filled in an analogous way. The apparatus was then assembled. Using *n*-butanol in the boiler a slow stream of dry, deoxygenated nitrogen was passed through the column for several hours or until the ligroin had been quantitatively removed.

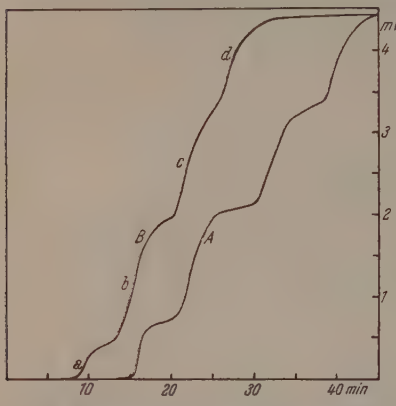



Fig. 2. Separation of a mixture of 4 mercaptans on a 2.4-m column, *A* with and *B* without addition of diphenylamine. Temp. 78° C. *a* = *tert.* BuSH; *b* = *n* PrSH; *c* = *iso* BuSH; *d* = *tert.* AmSH

*Determination of the mercaptans.* For the determination of the mercaptans advantage was taken of the facts that mercaptans are quantitatively oxidized by iodine to disulphides* and that the redox potential of an iodine–iodide mixture can be readily determined. After some trials it was decided to use a liquid which was made up as follows: 0.2 ml of a solution of iodine (0.025 M) in absolute ethanol and 0.4 ml of a solution

* Tertiary mercaptans cannot be quantitatively determined in this way and the presence of them in a mixture will obscure the quantitative picture of the mercaptan mixture. Experiments showed this to be the case but the error was not of a serious character in the cases investigated.

of potassium iodide (0.05 M) in water added to 50 ml of a 70 : 30 ethanol to water (v/v) mixture.

The solution was mixed in the electrode vessel, which was fitted with a small stirrer, a platinum strip as electrode and the outlet tubing from the column. By means of a customary agar-agar salt bridge the half cell was connected to the reference electrode, consisting of a silver–silver ion half element. The element was connected to the recording instrument in series with a 20 k $\Omega$ resistance. By means of an external circuit the potential fed into the recorder could always be adjusted to zero. For several reasons there cannot be a linear relationship between the change in potential and the amount of mercaptan oxidized by the iodine. In the first place the $p_H$ is not kept constant during a run and thus the redox potential is changed by the increasing acidity of the solution. In the second place, by adding a constant amount of mercaptans the ratio $[I_2] : [I^-]^2$ decreases more rapidly at lower than at higher concentrations of iodine. Consequently, during a run the sensitivity increases and when the remaining amount of iodine is very small even traces of mercaptans will cause an appreciable change in the potential.

The amount of iodine present at the beginning of a run is 5 $\mu$moles and if the total amount of mercaptans is less than 1 $\mu$mole, the sensitivity at the end of a run is only about 5% higher than at the beginning. For most practical purposes one can assume a linear relationship between the amount of mercaptan and the change in potential. However, if it is considered necessary, it is easy to make a calibration curve or to change to a fresh iodine-iodide solution during a run.

*Experimental procedure.* The column was kept at a constant temperature by use of an appropriate liquid in the boiler (ethanol, water or butanol) and passing the vapours through the jacket for at least half an hour, thus securing a constant temperature in the column. Between 50 and 200 $\mu$g of a mixture of mercaptans were then introduced on the glass fibre pad and the constant flow of nitrogen was adjusted to a rate of 5 to 20 ml per minute (measured at atmospheric pressure). Depending on the length of the column and the compactness of the packing, the pressure of nitrogen necessary to apply to give the proper rate of flow varied between 100 and 700 mm Hg.

## Results

The results are presented in Fig. 3 to 8. Ordinates and abscissae represent potential and time, respectively. Thus, the horizontal parts of the curves mean that nothing save carrier gas emerged from the column and the steep parts on the records indicate the presence of

mercaptan in the effluent. Fig. 3 shows the separation of the $C_4$ mercaptans on a 2.4-m column. It is possible to separate all the isomeric $C_5$-mercaptans with one exception, namely the 2- and 3-pentanethiols, which are unseparable even on a 4-m column (Fig. 4). Fig. 5 shows the separation of a number of *normal* and *tertiary* mercaptans ranging from butyl to heptyl. *Normal* butyl mercaptan and *tertiary* amyl mercaptan are inseparable under prevailing conditions. Although the mixtures contained approximately the same amount of each individual mercaptan, it is seen that the steps for the tertiary mercaptans are smaller than those for the normal compounds. The reason for this was pointed out above. The separation of the *normal* and *cyclo*-pentyl and hexyl mercaptans is shown in Fig. 6.

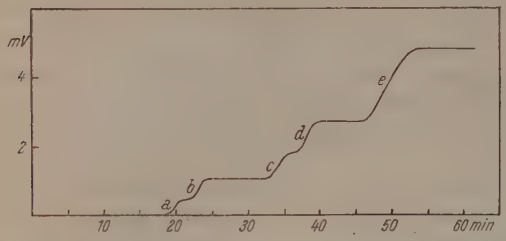



Fig. 3. Separation of a mixture of *n*-propyl-, the four butyl- and *tert.* amyl-mercaptans on a 2.4-m column. Temp. 78° C, gas velocity 5.8 ml/min. *a* = *tert.* BuSH; *b* = *n* PrSH; *c* = *sec.* BuSH; *d* = *iso* BuSH; *e* = *n* BuSH and *tert.* AmSH

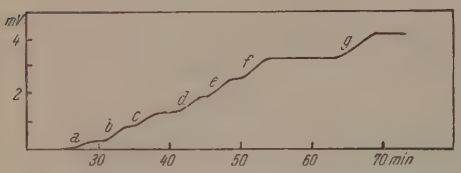



Fig. 4. Separation of a mixture of *iso*-butyl and the six amyl mercaptans on a 2.4-m column. Temp. 100° C, gas velocity 5.1 ml/min. *a* = 2-methyl-1-propanethiol; *b* = 2-methyl-2-butanethiol; *c* = 2,2-dimethyl-1-propanethiol; *d* = 3-methyl-2-butanethiol; *e* = 2-pentanethiol and 3-pentanethiol; *f* = 3-methyl-1-butanethiol; *g* = 1-pentanethiol

*Column efficiency.* The number of theoretical plates, calculated according to *James* and *Martin*[4] is between 1000 and 2000 for a 2.4-m column.

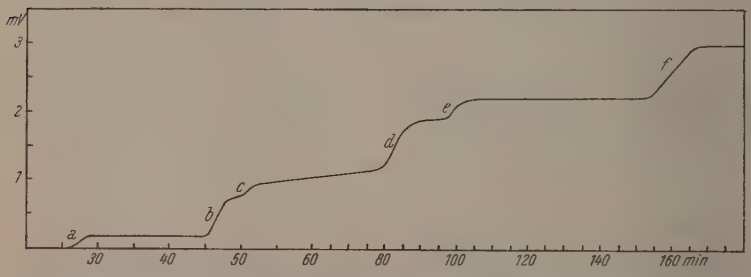



Fig. 5. Separation of a mixture of *n* and *tert.* mercaptans on a 2.4-m column. Temp. 118° C, gas velocity 5.1 ml/min. *a* = 1,1-dimethyl-1-propanethiol; *b* = 1-pentanethiol; *c* = *tert.* $C_6H_{13}SH$ (Phillips Petroleum Co.); *d* = 1-hexanethiol; *e* = *tert.* $C_7H_{15}SH$ (Phillips Petroleum Co.); *f* = 1-heptanethiol. Note the change in scale

*Reproducibility.* By repeating the experiments several times it was found that the reproducibility at constant velocity of the carrier gas is fairly good — $\pm 3\%$ (about the same as the constancy of the velocity of the carrier gas).

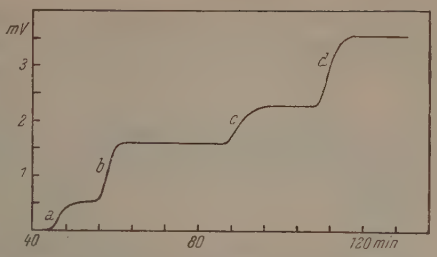



Fig. 6. Separation of a mixture of *n*-amyl and hexyl and *cyclo*-pentyl and hexyl mercaptans on a 2.4-m column. Temp. 118° C, gas velocity 5.1 ml/min. *a* = 1-pentanethiol; *b* = *cyclo*-pentanethiol; *c* = 1-hexanethiol; *d* = *cyclo*-hexanethiol

*Sensitivity.* From what was said previously it is evident that the sensitivity can be changed within wide limits by choosing different ratios between the concentration of the free iodine and the iodide ion. When only a small excess of iodine is present in comparison to the amount of mercaptan leaving the column the sensitivity will be very high. In such a case 1 mV on the recorder may correspond to only 0.001 to 0.002 $\mu$mole of mercaptan. In this area, however, the sensitivity increases rapidly with decreasing ratio $[I_2]:[I^-]^2$.

*Selectivity.* The order in which the different mercaptans emerge from the column depends only on their boiling points, and this is evident from Fig. 7. The logarithm of the time that elapses before the centre of the zone emerges from the column is plotted against $1/T$, where $T$ is the boiling point of the mercaptan (in degrees Kelvin). The straight line relationship indicates that no selective adsorption takes place.

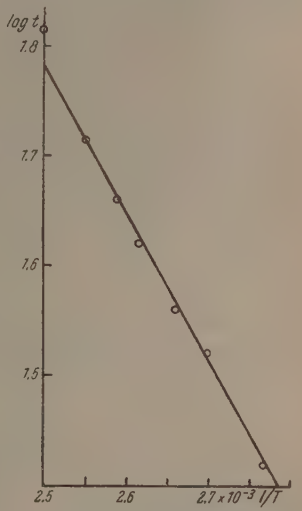



Fig. 7. The linear relationship between $\log t$ and $1/T$, where $t$ is the time that elapses before the centre of the zone emerges from the column and $T$ is the boiling point of the different mercaptans in degrees Kelvin. The values represent an average of at least three determinations at constant rate of flow of the nitrogen. All experiments were carried out at the same temp. and with the same column

*Quantitative determinations.* As was previously stated, the sensitivity of the recorder is highly dependent on the ratio $[I_2]:[I^-]^2$. In Fig. 8 the deflection of the recorder is shown for repeated additions of 0.25 $\mu$mole of BuSH to the electrode solution containing 5 $\mu$val of iodine. For the first ten additions the sensitivity is almost constant, varying by only 5%. Thereafter the deflection increases rapidly for each amount of

mercaptan added to the solution. In the last addition, the sensitivity corresponded to about 0.002 $\mu$mol per mV. At the end of this addition the excess of iodine is very small. As long as the total amount of mercaptans added is below 2.5 $\mu$mol there is a good proportionality between the deflection of the recorder and the amount of mercaptan.

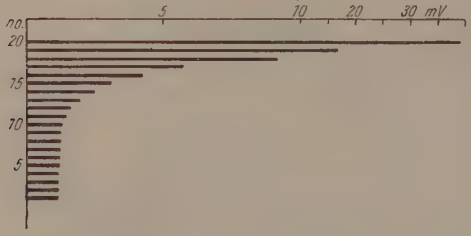



Fig. 8. Diagram showing the increasing sensitivity with decreasing residual amount of free iodine. Each line represents the addition of 0.25 $\mu$ mole of $n$ BuSH. The ordinate shows the number of additions, the abscissa the deflection of the recorder in mV. Note the change in scale

Table I shows the determination of the relative amounts of mercaptans in per cent in two mixtures. Up to 200 $\mu$ml of mixture could be analyzed to within 0.03 to 0.04 $\mu$val.

If one or several tertiary mercaptans occur in the mixture, the quantitative picture is somewhat obscured because of the fact that tertiary mercaptans are not quantitatively oxidized by the iodine. This is obvious from Fig. 5 where the indicated amounts of tertiary mercaptans are smaller than the amounts of normal mercaptans, although the mixture analyzed contained nearly the same amounts of all components.

Table I

Analyses of two different mixtures of mercaptans. The Table shows the calculated and observed composition in per cent, the total amount of mixture in $\mu$l and the total deflection on the recorder in mV.

| Mercaptan | Mixture I | | | Mixture II | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | calc. | obs. | obs. | calc. | obs. | obs. | obs. |
| 1-propanethiol | 17 | 18 | 20 | 20 | 23 | 21 | 16 |
| 2-methyl-1-propanethiol | 33 | 34 | 30 | 30 | 27 | 27 | 27 |
| 1-butanethiol | | | | 40 | 38 | 39 | 43 |
| 3-methyl-2-butanethiol | | | | 10 | 12 | 13 | 14 |
| 2-pentanethiol | 50 | 48 | 50 | | | | |
| Amount of mercaptans $\mu$l | | 130 | 130 | | 57 | 102 | 203 |
| Total deflection mV | | 3.2 | 3.7 | | 1.7 | 3.1 | 4.8 |

## Acknowledgements

This investigation was supported by grants from Statens Tekniska Forskningsråd (State Council of Technical Research), AB Nynäs-Petroleum and Svenska Skifferolje AB. Dr. *Guy Waddington*, Bureau of

Mines, Petroleum Experiment Station, Bartlesville, Oklahoma courteously supplied small samples of several API 48 mercaptans.


## Summary

The quantitative separation of a number of aliphatic mercaptans on an ultra micro scale has been achieved by using the *James-Martin* gas-liquid chromatographic technique.

## Zusammenfassung

Die quantitative Trennung einer Anzahl aliphatischer Merkaptane im Ultramikro-maßstab gelang nach dem von *James* und *Martin* angegebenen Verfahren der Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie.

## Résumé

La technique chromatographique liquide-gaz de *James-Martin* a été employée avec succès pour la séparation quantitative d'un certain nombre de mercaptans aliphatiques à l'échelle ultramicro-analytique.


## References


[1] *A. T. James* and *A. J. P. Martin*, Biochem. J. **50**, 679 (1952).
[2] *A. T. James*, *A. J. P. Martin* and *G. H. Smith*, Biochem. J. **52**, 238 (1952).
[3] *A. T. James*, Biochem. J. **52**, 242 (1952).
[4] *A. T. James* and *A. J. P. Martin*, Analyst **77**, 915 (1952).

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

# Über den Nachweis von Palladium mit Violursäure

Von

**Max Ziegler** und **Oskar Glemser**

Mit 1 Abbildung

*(Eingelangt am 17. Oktober 1955)*

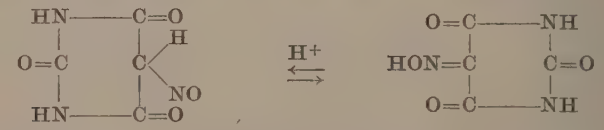
Aus einer schwach salzsauren Palladium(II)-chloridlösung fällt mit einer 2%igen wäßrigen Lösung von Violursäure je nach der Palladiumkonzentration mehr oder weniger schnell ein hellbrauner Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110° C der Zusammensetzung $Pd(C_4N_2O_3H_2NO)_2$ entspricht. Palladium(II)-chlorid hat also mit zwei Molekülen Violursäure reagiert.

Das Palladiumviolurat zersetzt sich ab 340° C mit steigender Geschwindigkeit, wie aus dem Abbau mit der Thermowaage (Abb. 1) zu ersehen ist. Ab 700° C liegt als Rückstand metallisches Palladium vor.

*Analyse*:* Gef. C 22,52%; N 19,70%; Pd 25,5%.
Berechnet für $Pd(C_4N_2O_3H_2NO)_2$: C 22,94%; N 20,07%; Pd 25,47%.

Ist die Probelösung stärker sauer, so erfolgt die Niederschlagsbildung erst nach einiger Zeit, jedoch meist auffallend spontan. Die Dauer bis zum ersten Auftreten einer Trübung hängt vom $p_H$-Wert ab. Die Erscheinung ist durch folgende Gleichgewichte zu erklären

a)




* Die Fällung von 12,04 mg Pd — das als $PdCl_2$-Lösung vorlag — mit Violursäure ergab nach Trocknen des Niederschlags bei 110° C den Wert von 11,98 mg Pd. Die Eignung des Verfahrens für gravimetrische Bestimmungen wird zur Zeit geprüft.

b) $PdCl_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons H_2[PdCl_4]$

da in beiden Reaktionen freie Säure die $Pd^{2+}$- und die Isonitrosobarbitursäure-Konzentration verringert.

Die Fällung kann so ausgeführt werden, daß bei der Konzentration $Pd : H_2O = 1 : 30000$ 20 $\mu$g Pd innerhalb von 1 bis 2 Minuten eine starke Fällung liefern und 2 $\mu$g Pd bei 1 : 300000 nach 3 bis 5 Minuten eine deutliche Trübung.

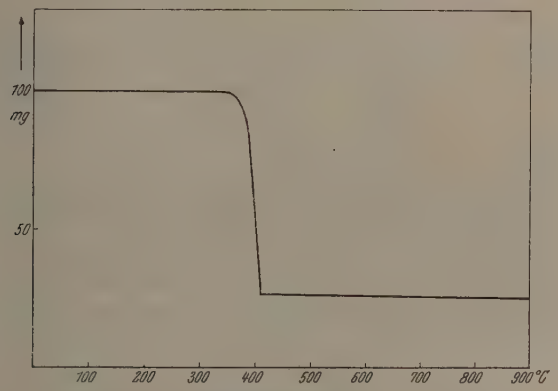



Abb. 1. Abbau von Palladiumviolurat mit der Thermowaage

*Arbeitsvorschrift:* Die schwach salzsaure Probelösung wird mit 0,2%iger wäßriger Violursäurelösung versetzt. Eine innerhalb von 5 Minuten auftretende Trübung oder ein gelbbrauner Niederschlag zeigt Palladium an.

Erfassungsgrenze: 1,5 $\mu$g Pd,
Grenzkonzentration: 1 : 300000.

Die Reaktion ist in salzsaurer Lösung weitgehend spezifisch für Palladium, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 1

| Ion | Konzentration | Reaktionsbild |
|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ | 1 : 500 | keine Reaktion |
| $Co^{2+}$ | 1 : 500 | violette Lösung |
| $Cu^{2+}$ | 1 : 500 | gelbe Lösung |
| $Pt^{4+}$ | 1 : 1000 | keine Reaktion |
| $Au^{3+}$ | 1 : 1000 | gelber Niederschlag |
| $Au^{3+}$ | 1 : 3000 | keine Reaktion |
| $Pb^{2+}$ | 1 : 300 | keine Reaktion |

Die nachstehende Tabelle 2 gibt Aufschluß über die Nachweismöglichkeit von Palladium mit Violursäure neben den Ionen $Pt^{4+}$, $Rh^{3+}$ sowie $Au^{3+}$.

Tabelle 2

| $Pd^{2+}$ in $\mu$g | $\mu$g Begleitelement | ml Gesamtvolumen der Lösung | Reaktionsbild |
|---|---|---|---|
| 0,6 | 80 $Pt^{4+}$ | 0,3 | positiv |
| 1,8 | 240 „ | 0,5 | „ |
| 0,6 | 240 „ | 0,5 | unsicher |
| 2,0 | 120 $Rh^{3+}$ | 0,5 | positiv |
| 2,0 | 300 „ | 1,0 | negativ |
| 0,6 | 120 „ | 0,5 | unsicher |
| 0,6 | 150 $Au^{3+}$ | 0,3 | positiv |
| 0,6 | 300 „ | 0,5 | schwach positiv |
| 1,0 | 2000 $Pb^{2+}$ | 1,0 | positiv* |

* Bei Anwesenheit großer Mengen Blei tritt eine grobkristalline, weiße bis rosarote Fällung auf, die jedoch von der Palladiumreaktion (sehr feinkörnig und gelblich) gut unterscheidbar ist.

Hiernach ergeben sich für den Nachweis von etwa 2 $\mu$g Palladium neben den betrachteten Elementen folgende Grenzverhältnisse:

$$Pd : Pt^{4+} = 1 : 130,$$
$$Pd : Rh^{3+} = 1 : 70,$$
$$Pd : Au^{3+} = 1 : 250,$$
$$Pd : Pb^{2+} = 1 : 2000.$$

Bei Anwesenheit von größeren Mengen Palladium läßt sich der Nachweis neben entsprechend größeren Mengen von Begleitelementen führen.

## Zusammenfassung

Eine Fällungsreaktion von Palladiumsalz mit Violursäure in saurer Lösung wird als Nachweismöglichkeit für das Element neben Platin, Rhodium und Gold herangezogen. Die Untersuchung der Palladiumverbindung zeigt, daß das Metall mit zwei Violursäureresten verknüpft ist.

## Summary

A precipitation reaction of palladium salt with violuric acid in acid solution is used to detect this element in the presence of platinum, rhodium, and gold. The study of the palladium compound showed that the metal is bound to two violuric acid radicals.

## Résumé

Mise en évidence de la possibilité d'identifier le palladium en solution acide, en présence de platine, de rhodium et d'or par une réaction de précipitation du sel de palladium par l'acide violurique. L'étude de la combinaison palladiée montre que le métal est lié à deux restes violuriques.

Department of Chemistry, The University of Birmingham, England

# The Determination of Metals in Organic Compounds

## A Review

By

**A. Sykes**

*(Received October 20, 1955)*

The methods available for the determination of metals in organic compounds were reviewed some three years ago[1]. Since that time several newer methods have appeared in the literature and it was considered desirable to bring the review up-to-date. The present paper covers developments since 1951.

Several papers of a general nature have been published. *Wurzschmitt* and *Zimmermann*[2] have discussed the use of a nickel bomb for the determination of selenium and silicon, in addition to sulphur, phosphorus and the halogens, in organic compounds. Two bombs of different sizes were described; one had a volume of 18 ml and was used in the macro method, the other, of 3.5 ml capacity, was used in the micro method. The oxidant used was a mixture of sodium peroxide, potassium nitrate and sugar in the proportions of 15 g, 2.5 g and 0.5 g for the macro procedure and 2.5 g, 0.5 g and 0.1 g for the semi-micro and micro methods. In a later paper *Wurzschmitt*[3] described a new oxidant for use in bombs. The bomb was filled, without mixing, with ethylene glycol, sodium peroxide and the compound to be analysed. At 56° C, while the bomb was still relatively cold, the glycol began to react with the compound so that the reaction rate was decreased. This resulted in a saving of time and it also reduced the wear on the material of the bomb. In the same paper the construction and use of a new universal bomb suitable for macro, semi-micro and micro procedures was described.

A series of articles[4–7] have been published in Russian which are stated to deal with the synthesis, properties, reactions and methods of analysis of the organic compounds of lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium, mercury and the group 3 and 4 metals.

*Wyatt*[8,9] has described in two papers the use of diethylammonium diethyldithiocarbamate for the separation and determination of certain metals in organic compounds. In the method described in the first communication[8] iron, copper and manganese were successively separated and determined absorptiometrically. This procedure depended on (I) the separation of ferric iron from manganese and copper by extraction of its cupferron complex with chloroform, (II) the separation of copper from manganese by extraction of its diethyldithiocarbamate complex from mineral acid solution and (III) the formation of a coloured complex of manganese with diethylammonium diethyldithiocarbamate in an acetate buffer. The organic matter was normally destroyed by heating the sample in a Kjeldahl flask with nitric and sulphuric acids followed by treatment with perchloric acid, essentially as described by *Strafford*, *Wyatt* and *Kershaw*[10]. With some materials, however, it was preferable to reduce the sample to ash to destroy the organic matter.

The second publication[9] was concerned with the isolation and determination of arsenic, antimony and tin in organic compounds. *Wyatt* stated that the distillation methods usually employed gave good results, but they were tedious and cumbersome when dealing with a number of samples. Ultimately, after an apparently extensive study, he recommended procedures for the determination of these metals. After decomposition of the organic sample in a Kjeldahl flask by the method of *Strafford* et al.[10] and the preparation of a solution, *Wyatt* extracted the metals by means of diethylammonium diethyldithiocarbamate in chloroform. The chloroform solution was evaporated and the extract was decomposed by one of the three procedures given, the choice being dependent on the nature of the subsequent determination.

For the determination of tin a turbidimetric and an absorptiometric procedure were recommended, while for antimony two absorptiometric methods, or titration of tervalent antimony with potassium bromate using 1-naphthoflavone as indicator, were preferred.

Although the original papers[8,9] were not directly concerned with the analysis of simple organic compounds as such the recommended procedures were considered to be applicable to this task.

### *Antimony*

In 1952 a method was devised for the determination of antimony in organic compounds containing nitrogen and chlorine. *Wilkinson*[11] claimed that fusion of the compound in a Parr bomb with sodium peroxide, cane sugar and potassium nitrate was unsatisfactory, because a compound of antimony was formed which was insoluble in hydrochloric and nitric acids. However, wet digestion with nitric and sulphuric acids gave a clear solution, although, on diluting with water and evaporating, a residue,

insoluble in a mixture of nitric and sulphuric acids, was formed. Ultimately, it was found that this residue was soluble in a solution of bromine in hydrobromic acid. The excess bromine was destroyed and the antimony was reduced with sulphurous acid. The solution was then boiled to remove the excess sulphur dioxide before the antimony was determined by titration with 0.05 *N* potassium bromate solution using methyl orange as indicator.

*Wilkinson* also found that the antimony could be determined by titration in the above manner after it had been precipitated as the sulphide, by hydrogen sulphide, and redissolved. He recommended this procedure if other elements, such as iron, were present, which interferred with the bromate titration.

### *Boron*

*Burke*[12] considered that the methods hitherto available for the determination of boron in organic compounds were either inaccurate or long and cumbersome. He developed an improved oxygen bomb method, which provided a means for decomposing organic boron compounds without using large amounts of reagents.

Later *Conrad* and *Vigler*[13] commented that only two methods were of practical value for the determination of boron in borine compounds. These methods were oxidation with hydrogen peroxide and fusion with sodium peroxide in a Parr bomb[14]. *Conrad* and *Vigler* found that the former method was time-consuming while the latter may be dangerous when used with low boiling borine compounds. Accordingly, they adapted the method used by *Burke*[12] for the determination of boron in organic borates.

The sample was carefully weighed in a gelatin capsule in an atmosphere of nitrogen and then, after oxygen had been admitted into the Parr bomb to a pressure of 500 lbs. per sq. inch, the contents of the bomb were ignited electrically. After cooling, the combustion gases were absorbed in sodium carbonate solution. The solution was adjusted to $p_H$ 1 to 4 with hydrochloric acid and the oxidation was completed by refluxing the solution with potassium permanganate, under an atmosphere of nitrogen. The excess permanganate was destroyed with sodium sulphite solution and the resulting boric acid was determined by titration with sodium hydroxide in the presence of mannitol. *Conrad* and *Vigler* claimed that an accuracy of $\pm 0.04\%$ could be achieved and that an analysis could be completed in 3 hours, of which only one hour was actual working time.

A micro method for the determination of boron in organic compounds has been developed by *Abramson* and *Kahane*[15]. They digested the sample with a mixture of nitric, sulphuric and perchloric acids. Then after

diluting and adding urea, to remove the nitrous oxides, the solution was neutralised to methyl red, mannitol was added and the titration performed in the usual way.

*Gautier* and *Pignard*[16] have described a gravimetric semi-micro procedure and a volumetric micro method for the determination of boron. The methods were based on the formation of barium borotartrate and the principles could be applied to the determination of boron in inorganic, organic and biological materials.

For the determination of boron in the presence of interfering elements such as germanium the method developed by *Chapin* has been modified by *Booth* and *Kraus*[17]. The method was based on the formation of the methyl ester of boric acid which forms an azeotrope (b. p. 56° C) with methyl alcohol. The boron was first oxidised to boric acid, anhydrous methyl alcohol was added and the ester distilled off and hydrolysed with dilute caustic soda solution. Ordinarily some 200 ml of distillate were collected, but by modifying the distillation procedure *Booth* and *Kraus* were able to remove the boron completely in 30–40 ml of distillate.

### *Germanium*

*Krause* and *Johnson*[18] have reviewed the analytical methods for germanium, including the analysis of organo-germanium compounds. They stated that when only a few determinations were to be made oxidation to the oxide, by the methods given in the original review[1], was convenient, but was not very accurate. For example, figures from 19.6 to 20.5% have been quoted for chlorotri*cyclo*hexylgermane.

*Harris*[19] showed that for volatile compounds, such as diphenylgermane, these oxidation methods were so erratic as to be valueless. Furthermore, he found that oxidation in a Parr bomb, as used for silicon[20], followed by precipitation with tannin also gave inconclusive results in preliminary experiments.

Despite these observations wet oxidation procedures continue to be used as is borne out by recent papers on organo-germanium compounds. *Anderson* stated that "fuming nitric acid and sulphuric acid converted the organo-germanium oxide finally into germanium oxide"[21] and he also mentioned "weighing germanium oxide after oxidation in solution"[22] but did not give any further details of the methods of elementary analysis. In another paper *Smith* and *Kraus*[23] stated that the method used in their laboratory for the determination of germanium involved oxidation of the organic compounds with fuming nitric and sulphuric acids and weighing the germanium as germanium oxide ($GeO_2$).

Whilst this review is concerned primarily with the determination rather than the detection of metals in organic compounds mention of a publication dealing with the latter topic will serve to stress the undoubted

importance which is now attached to organo-metallic compounds. Briefly, the benzidine-molybdic acid test, applied to organo-silicon compounds by *Kreshkov* and *Bork*[24], has been modified and extended by *Gilman* et al.[25] to include organo-germanium compounds and apparently supercedes earlier tests described by *Gilman* and *Smart* and *Kreshkov* and *Bork*. Only when sulphur was present any difficulty was encountered in obtaining a positive test and this was overcome by using a larger quantity of sodium peroxide. 0.02 g of the sample, which was fused with sodium peroxide and sodium potassium carbonate, was sufficient for the test, which was applied successfully to some 35 silicon compounds and 14 germanium compounds.

### *Iron*

A potentiometric method for the determination of micro amounts of iron has been described by *Wells*[26]. The ferric iron solution was passed through a scaled-down silver reductor in hydrochloric acid solution and the resulting ferrous iron was titrated potentiometrically with sulphatocerate solution delivered from a microburette. *Wells* was primarily interested in the determination of iron in biological materials, but since he applied the method to the analysis of haemoglobin, which may be regarded as an organic compound, then it might also be applied to the analysis of other organic compounds without undue modification. He destroyed the organic matter either by wet oxidation with sulphuric acid and hydrogen peroxide or by using the dry ash method of *Hummel* and *Willard*[27].

*Kealy* and *Pauson*[28] determined the iron in di*cyclo*pentadienyliron gravimetrically as the oxide, $Fe_2O_3$, after heating the compound with concentrated nitric acid under reflux.

### *Mercury*

Further papers on the determination of mercury in organic compounds have appeared recently, but they were all based essentially on one or other of the methods of attack combined with one of the standard finishes described in the original review[1].

A method for the determination of mercury in phenyl mercuric bromide and fungicidal preparations containing this compound has been described by *Kamen*[29]. About 0.6 g of the sample was broken down by treatment with 2.5 g of potassium permanganate in 25 ml of 75% sulphuric acid. After standing for 15 minutes the solution was heated on a water-bath. During a further 2.5 hours a further 3 g of permanganate were added. After heating for 30 minutes 5 ml of concentrated sulphuric acid were added and the solution was boiled for 20 minutes and then cooled. The solution was diluted to 130 ml with water and 6% hydrogen

peroxide was added. After boiling to destroy excess peroxide the solution was cooled and the mercury was titrated with 0.1 *N* ammonium thiocyanate in the usual way with ferrous ammonium sulphate as indicator.

Although earlier workers[30] advanced reasons which suggested that the use of bromine was preferable when it was necessary to redissolve precipitated mercury, iodine is still apparently employed by some workers. *Miler*[31] decomposed the compound in an Erlenmeyer flask with 1 ml fuming nitric acid for each 0.2 g of sample. After diluting the solution with 5–10 ml of water, 30% sodium hydroxide solution was added until the precipitate which formed was just redissolved. 15 drops of 37% formaldehyde solution were added and the solution was heated for 2 minutes until the mercury was precipitated. Dilute acetic acid (1 : 1) and 30 ml of 0.1 *N* iodine solution were added and after the mercury had redissolved the excess iodine was titrated with 0.1 *N* sodium thiosulphate.

A method for the simultaneous determination of mercury and the halogens in compounds of the type X—Hg—$CH_2$—$CH_2$—OH and $(X—Hg—CH_2—CH_2)_2O$ has been described by *Pastor*[32]. The mercury was obtained as a zinc amalgam by the reduction of the compound with zinc and potassium hydroxide. The amalgam was then dissolved and reprecipitated as mercury zinc thiocyanate, which was weighed. When X was a halogen, it was determined volumetrically in the solution after the reduction.

To meet the growing demand for advice in the choice of reference substances for use in organic microanalysis the Committee of the Microchemistry Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists (now the Society of Analytical Chemistry) have suggested phenyl mercuric acetate, which contains 59.57% mercury, as a standard for the determination of mercury[32].

As with germanium and silicon a qualitative test for mercury has been described recently. *Feigl*'s micro-test for organic mercury[34], in which the substance was mixed and heated with copper oxide so that the escaping mercury vapour reached and reduced palladous chloride, absorbed on a filter paper, to leave a dark stain of palladium, has been employed by *Sachs*[35]. The stain was intensified by subsequently exposing the paper to ammonia fumes.

### *Selenium*

Many methods have been advanced during the past sixty years for the determination of selenium in organic compounds (see earlier review[1]), but the problem continues to attract the attention of various workers.

*Kan*[36] determined the selenium by oxidation of the organic compound to selenium dioxide in a *Pregl* combustion tube of the type used for the

determination of halogens. The resulting selenious acid was reduced to selenium which was determined gravimetrically.

Although the organic compound was decomposed rapidly and quantitatively with sodium peroxide, *Kainz* and *Resch*[37] considered that the gravimetric methods generally used for the actual determination of the selenium were unsuitable for micro determinations, because of the unfavourable weighing form and, also, because they were time consuming.

Accordingly these workers developed a volumetric procedure for use on the micro-scale. It was established that the selenium in organic compounds was oxidised exclusively to selenate by the peroxide. The resulting selenate was then shown to react with iodide in hydrochloric acid solution; six equivalents of iodine were liberated for one of selenium. Oxidants, which were capable of liberating additional iodine, were, of course, removed.

1–4 mg of the organic compound were mixed in the bomb with 1–2 drops of pyridine, 5–6 drops of glycol and 1.5–2 g of finely powdered sodium peroxide and fused. The bomb was opened and the contents were dissolved, with slight warming, in 20–25 ml of water and transferred to a 100-ml Erlenmeyer flask. The alkaline solution was boiled for 10–15 minutes to remove the hydrogen peroxide. The solution was cooled and exactly neutralised to phenolphthalein with 18 *N* sulphuric acid. The solution was transferred to the distillation apparatus and made up to about 30 ml. 2 ml of 10% potassium iodide and 4 ml 2 *N* sulphuric acid were added and the solution was boiled while a stream of carbon dioxide was bubbled through. This removed the oxidising agents. 10 ml of 1 : 1 hydrochloric acid were added to the solution, which was boiled. Red selenium and iodine separated; the iodine was distilled and collected in a flask containing a known volume of 0.02 *N* sodium thiosulphate solution. The iodine was quantitatively removed after boiling for about 10 minutes. The solution in the receiver was acidified with 1 ml 18 *N* sulphuric acid, starch was added and 0.02 *N* potassium iodate was added until the solution was blue. The excess iodate was back-titrated with 0.02 *N* thiosulphate solution. A complete analysis required 50 minutes and was accurate to 0.4%.

### *Silicon*

Methods for the analysis of organo-silicon compounds continue to appear in the literature. *Gilman* et al.[38] have described the following standard wet oxidation procedure which was used in their laboratories for the determination of silicon in non-volatile organo-metallic compounds.

0.1–0.2 g of the sample was weighed into a previously ignited 15-ml platinum crucible, with cover. 1 ml of pure concentrated sulphuric acid was added. It was essential that the sample should be thoroughly wetted

with the acid before heating and this was facilitated in stubborn cases by adding glacial acetic acid or a few drops of concentrated nitric acid. The partially covered crucible was placed on a Rogers ring burner and heated so that fumes were evolved continuously. When all the acid had been removed the crucible was heated to constant weight at dull red heat. The conversion factor for Si in $SiO_2$ is 0.4672.

In a publication on chlorinated aryl silicones *Gilman* and *Miller*[39] described a modification of this procedure which was applied to the analysis of tris (*p*-chlorophenyl)-silanol.

5–15 mg of the sample was weighed into a platinum boat, which, along with the platinum cylinder, had been tared. One drop of concentrated sulphuric acid was added to the sample and the boat was placed in the cylinder. The cylinder was placed in a Vicor tube[40] and heated electrically. After cooling the cylinder, the boat and contents were weighed together.

The method described by *McHard*, *Servais* and *Clark*[20] has been used by *Post* and his co-workers[41] for the determination of silicon.

In a later paper *Nagel* and *Post*[42] described three different gravimetric procedures for the determination of silicon which depended on a prior knowledge of the type(s) of linkage in the molecule.

For compounds containing four Si—C bonds the sample was weighed into a platinum crucible, which was cooled if the compound was volatile. Six drops of chlorobenzene were added, followed by two ml of concentrated sulphuric acid and six drops of 40% perchloric acid. The crucible was heated on a hot-plate, until fumes of sulphur trioxide were evolved, ignited over a Fisher burner and then five or six drops of fuming nitric acid were added. The ignition and addition of nitric acid was repeated until the sample was white and of constant weight.

When the compound contained only Si—O bonds it was treated with 20 drops of fuming sulphuric acid, heated on a hot-plate until $SO_3$ fumes were evolved and then ignited as before.

A compound containing three Si—C bonds and one Si—O bond was treated immediately with fuming nitric acid, taken to dryness on a hot-plate and then ignited as above.

*Rochow*[43] has devoted a chapter of a book to some of the methods available for the determination of carbon, hydrogen, nitrogen, silicon and the halogens in organo-silicon compounds, with particular reference to silicone polymers.

After a very brief outline of some of the methods used for the determination of silicon, *Rochow* considered in more detail the dry oxidation procedure. The sample was heated in a stream of oxygen to a subincandescent temperature and the escaping vapours were oxidised on red-hot platinum further along the combustion tube. While the process was slow it avoided

the formation of silicon carbide and allowed the carbon dioxide and water to be absorbed by the standard procedures so that it was possible to determine silicon, carbon and hydrogen simultaneously on a single sample. *Rochow*[43] has described and illustrated the method, as applied to organosiloxanes in considerable detail.

*Korshun* and *Bereznitskaya*[44] found that certain organo-silicon compounds (such as those containing $C_{10}H_7$, R—O or a Ph—Si link) could be oxidised rapidly without the resulting formation of silicon carbide. These compounds were pyrolysed with the full flame of the gas in a rapid oxygen stream. The carbon and hydrogen contents were determined in the usual way and the silicon, as $SiO_2$, from the gain in weight of the specimen holder, to an accuracy of 0.3–0.4%.

Compounds of the structure $R_4Si$ and those which contained unsaturated radicals were said to form silicon carbide under these conditions. Accordingly, they were combusted slowly with a luminous flame over a period of 20–40 minutes. For these compounds the accuracy fell somewhat, to between 0.3 and 1.0%.

In a later paper *Klimova*, *Korshun* and *Bereznitskaya*[45] have described a method for the simultaneous determination of carbon, hydrogen and silicon by combustion of the organic compound in the presence of a catalyst. Platinum foil or gauze did not prevent the formation of silicon hydride, while the use of copper oxide gave negative results. The use of vanadium pentoxide or chromium trioxide gave good results for carbon indicating that these catalysts prevented the formation of silicon carbide. When the metal oxide was supported on asbestos to give a fibrous catalyst it was possible to heat the catalyst before the sample vaporised so that the vapours contacted the catalyst at a high temperature. The silicon dioxide was also retained in the fibres of the catalyst and this was employed for the silicon determination. The carbon and hydrogen were determined in the usual way, and the silicon from the gain in weight of the specimen holder.

*Bolis*[46] in a paper on microcombustion trains has devoted particular attention to the combustion sections used in the analysis of organo-silicon materials, which require a gradual and controlled pyrolysis. For simultaneous determinations of carbon, hydrogen and silicon in solid resins a platinum tube containing the sample boat was inserted in the quartz reaction tube. One furnace upstream from the boat was gradually raised from 300 to 850° C, while a second furnace downstream from the boat was operated at 850° C. The platinum tube and boat were weighed to determine the silicon dioxide.

Rapid procedures for the determination of silicon and halogen in fluorine-containing organo-silicon compounds have been described by *Holzapfel* and *Gottschalk*[47]. Silicone resins and simple organo-silicon

compounds containing fluorine were decomposed by sodium peroxide in a *Wurzschmitt* bomb[2]. The silicon was precipitated from the decomposition products as zinc silicate and determined gravimetrically as silicon dioxide. The filtrate was concentrated, acidified and reduced, if necessary, with sulphur dioxide. Chloride, bromide or iodide was then determined by the usual method while fluoride was determined in neutral solution gravimetrically as calcium fluoride or volumetrically with thorium nitrate or zirconium chloride.

The method was not found to be particularly accurate, but it had the advantage that two decompositions could be performed in one hour.

### *Tellurium*

A volumetric procedure for the determination of tellurium, which could be applied to organic compounds where vigorous conditions were required to destroy the organic components, has been described by *Kruse*, *Saftner* and *Suttle*[48]. The sample was digested with perchloric acid. An excess of potassium dichromate was added and back-titrated with ferrous iron. These workers found that the other volumetric methods, which were applicable to organic compounds were too tedious or unsatisfactory in some way.

The method was applied to compounds of the type R—O—$C_6H_4$—Te—$X_3$ and R—O—$C_6H_4$—Te—Te—$C_6H_4$—O—R, where X = Cl or Br and R = $CH_3$; $C_2H_5$; $C_3H_7$ or $C_4H_9$.

Digestion with concentrated sulphuric acid or with a mixture of sulphuric and nitric acids gave variable results, probably because of the incomplete decomposition of the organic matter, but the use of perchloric acid gave good results.

The sample containing 75–250 mg tellurium was warmed with 10 ml concentrated nitric acid until it dissolved. After cooling 10 ml 1 : 1 nitric acid and 10 ml 70% perchloric acid were added and the solution heated until it was colourless. When cold, the solution was diluted to 200 ml and 0.1 *N* potassium dichromate solution was added to give at least 5 ml excess. After standing for at least 30 minutes an excess of 0.1 *N* ferrous ammonium sulphate solution was added and back-titrated with 0.1 *N* dichromate using 1 : 1 phosphoric acid as stabiliser and 0.01 *M* sodium diphenylamine sulphonate as indicator.

Of 16 analyses done in triplicate 75% were accurate to $\pm$ 0.35% and the remainder were within $\pm$ 0.65%.

### *Tin*

The fact that decomposition with fuming nitric acid and fuming sulphuric acid could not be used for the analysis of volatile organo-tin compounds was mentioned in the original review[1] and was referred to

again by *Gilman* and *Rosenberg*[49] when they described a new analytical procedure, which was applicable to both volatile and non-volatile organotin compounds. The method was similar to that described above for silicon.

About 0.2 g of the compound to be analysed was weighed into a 30-ml Vycor crucible and about 1.0 ml of concentrated sulphuric acid was cautiously added. The sample turned black almost at once. The crucible was placed on a Rogers ring burner and the excess acid was cautiously removed by heating the uncovered crucible at its top. The flame was gradually brought to the base of the crucible and the carbonaceous material ignited to leave a white residue. The crucible was then heated over a Bunsen burner for 30 minutes, cooled and weighed. For very volatile compounds a little acetic acid was added before the sulphuric acid[38]. A complete analysis required 2 hours and representative results quoted were accurate to within $\pm 0.3\%$.

A qualitative micro-test for tin has been described by *Gilman* and *Goreau*[50]. The compound was decomposed by treatment with bromine in carbon tetrachloride[51]. The residue was dissolved in 1 : 1 hydrochloric acid, a little magnesium was added and, after 30 sec, a drop of the solution was placed on an ammonium phosphomolybdate paper. A blue colour indicated that tin was present in the original compound. The test was applied successfully to 25 compounds.

### *Indium*

*Runge*, *Zimmermann*, *Pfeiffer* and *Pfeiffer*[52] in a paper on organic indium compounds have described the following analytical procedure for the analysis of compounds of the type $InR_3$ and $InR_2Br$, where $R = C_2H_5$, $C_3H_7$, $C_9H_{19}$, $C_{10}H_7$, $C_6H_5$ etc.

The compound was carefully treated with acid and the hydrocarbon residues separated. The indium was precipitated as the hydroxide, which was ignited to $In_2O_3$ at a temperature not exceeding 1000° C.

### *Lithium*

A method for the analysis of ethyllithium has been described[53]. The sample was ampouled under nitrogen and the ampoule was broken under benzene in a nitrogen atmosphere. This was treated with 5 ml ethyl alcohol and then with 50–100 ml water before being titrated with standard acid.

### *Other metals*

*Smith* and *Shriner*[54] in a review of volumetric analytical methods for organic compounds have suggested that the procedure developed by *Scharrer*[55] for the determination of copper in plants and soils should

be useful for analysing organo-copper complexes. The copper was determined volumetrically by titration with dithizone after suitable destruction of the organic compounds.

In a similar review on organic microchemistry *Willits* and *Ogg*[56] referred to the method of *Chapman*[57] for the determination of potassium in leaf ash. In this method the potassium, present as cobaltinitrite, was titrated with permanganate solution in 30% disodium hydrogen phosphate solution. Although the original paper was in no way concerned with the analysis of organic compounds its inclusion by *Willits* and *Ogg* in their review suggested that it may be applicable to this problem.

A detailed account has apparently been given of the catalytic hydrogenation technique devised by *ter Meulen* for the semi-micro-determination of various elements including mercury and cadmium in organic compounds[58].

**Acknowledgement**

The author wishes to express his sincere thanks to Dr. *R. Belcher* for suggesting the topic and for the active interest he had in the review.

**Summary**

A review of the methods described since 1951 for the determination of metals in organic compounds has been made.

**Zusammenfassung**

Ein Übersichtsreferat über die seit 1951 erschienenen Arbeiten über die Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen wird gegeben.

**Résumé**

Revue des méthodes publiées depuis 1951 pour le dosage des métaux dans les composés organiques.

**References**

[1] *R. Belcher, D. Gibbons* and *A. Sykes,* Mikrochem. **40**, 76 (1952).
[2] *B. Wurzschmitt* and *W. Zimmermann,* Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 (1950); Chem. Abstr. **45**, 4598 (1951).
[3] *B. Wurzschmitt,* Mikrochem. **36/37**, 769 (1951).
[4] *K. A. Kocheshkov* and *T. V. Talalaeva,* Sintet. Metody v. Oblasti Metallorg. Soedinenii Inst. Org. Khim. Akad. Nauk, S. S. S. R. No. 1 (1949).
[5] *L. G. Makarova* and *A. N. Nesmeyanov,* Sintet. Metody v. Oblasti Metallorg. Soedinenii Inst. Org. Khim. Akad. Nauk, S. S. S. R. No. 3 (1949).
[6] *K. A. Kocheshkov* and *A. N. Nesmeyanov,* Sintet. Metody v. Oblasti Metallorg. Soedinenii Inst. Org. Khim. Akad. Nauk, S. S. S. R. No. 4 (1945).
[7] *K. A. Kocheshkov,* Sintet. Metody v. Oblasti Metallorg. Soedinenii Inst. Org. Khim. Akad. Nauk, S. S. S. R. No. 5 (1947); All Chem. Abstr. **46**, 11102 (1952).

[8] *P. F. Wyatt*, Analyst **78**, 656 (1953).
[9] *P. F. Wyatt*, Analyst **80**, 368 (1955).
[10] *N. Strafford*, *P. F. Wyatt* and *F. G. Kershaw*, Analyst **70** 232 (1945).
[11] *N. T. Wilkinson*, Analyst **78**, 165 (1953).
[12] *W. M. Burke*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 50 (1941).
[13] *A. L. Conrad* and *M. S. Vigler*, Analyt. Chemistry **21**, 585 (1949).
[14] *H. R. Snyder*, *J. A. Kuch* and *J. A. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 105 (1938). Reference 30 in original review.
[15] *E. Abramson* and *E. Kahane*, Bull. soc. chim. France **15**, 1146 (1948).
[16] *J. A. Gautier* and *P. Pignard*, Mikrochem. **36/37**, 793 (1951).
[17] *R. B. Booth* and *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1415 (1951).
[18] *H. H. Krause* and *O. H. Johnson*, Analyt. Chemistry **25**, 134 (1953).
[19] *D. M. Harris*, Ph. D. thesis, University of Minnesota. 1950. p. 61.
[20] *J. A. McHard*, *P. C. Servais* and *H. A. Clark*, Analyt. Chemistry **20**, 325 (1948). Reference 40 in original review.
[21] *H. H. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5800 (1951).
[22] *H. H. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1421 (1952).
[23] *F. B. Smith* and *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1418 (1952).
[24] *A. P. Kreshkov* and *V. A. Bork*, see inter alia, Zhur. Anal. Khim. **6**, 78 (1951); Chem. Abstr. **45**, 6125 (1951).
[25] *H. Gilman*, *R. K. Ingham* and *R. D. Gorsich*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 918 (1954).
[26] *I. C. Wells*, Analyt. Chemistry **23**, 511 (1951).
[27] *F. C. Hummel* and *H. H. Willard*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 13 (1938).
[28] *T. J. Kealy* and *P. L. Pauson*, Nature **168**, 1039 (1951).
[29] *K. Kamen*, Chem. Listy **47**, 1008 (1953); Chem. Abstr. **48**, 3843 (1954); Analyt. Abstr. **1**, 3019 (1954).
[30] *H. A. Sloviter*, *W. M. McNabb* and *E. C. Wagner*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 890 (1941). Reference 138 in original review.
[31] *N. I. Miler*, Bull. soc. chim. Belgrade **13**, 96 (1948); Chem. Abstr. **46**, 2955 (1952).
[32] *O. S. Pastor*, Combustibles (Zaragoya) **10**, 295 (1950); Chem. Abstr. **46**, 1388 (1952).
[33] Analyst **78**, 258 (1953).
[34] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests. New York: Elsevier. 1947. p. 274; J. Chem. Education **22**, 344 (1945).
[35] *G. Sachs*, Analyst **78**, 185 (1953).
[36] *M. Kan*, Ann. Repts. Tokeda Research Lab. **11**, 54 (1952); Chem. Abstr. **47**, 5842 (1953).
[37] *G. Kainz* and *A. Resch*, Mikrochem. **40**, 332 (1953).
[38] *H. Gilman*, *B. Hofferth*, *H. W. Melvin* and *G. E. Dunn*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5767 (1950).
[39] *H. Gilman* and *L. S. Miller*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 968 (1951).
[40] *C. J. Rodden*, Mikrochem. **18**, 97 (1935).
[41] *L. Wolinski*, *H. Tieckelmann* and *H. W. Post*, J. Org. Chem. **16**, 1134 (1951).
[42] *R. Nagel* and *H. W. Post*, J. Org. Chem. **17**, 1379 (1952).
[43] *E. G. Rochow*, An Introduction to the Chemistry of the Silicones. New York: Wiley. 1946. p. 106.
[44] *M. O. Korshun* and *E. G. Bereznitskaya*, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **84**, 1175 (1952); Chem. Abstr. **46**, 11036 (1952).

[45] *V. A. Klimova, M. O. Korshun* and *E. G. Bereznitskaya*, C. r. acad. sci. U. S. S. R. **96**, 81 (1954); Analyt. Abstr. **1**, 2999 (1954); see also Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **96**, 81 (1954); Chem. Abstr. **48**, 10486 (1954).

[46] *E. W. Bolis*, Ohio State Univ. Eng. Sta. News **25**, No. 5, 38 (1953); Chem. Abstr. **48**, 4263 (1954).

[47] *L. Holzapfel* and *G. Gottschalk*, Z. analyt. Chem. **142**, 115 (1954).

[48] *F. H. Kruse, R. W. Saftner* and *J. F. Suttle*, Analyt. Chemistry **25**, 500 (1953).

[49] *H. Gilman* and *S. D. Rosenberg*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3592 (1953).

[50] *H. Gilman* and *T. N. Goreau*, J. Org. Chem. **17**, 1470 (1952).

[51] *H. Gilman* and *W. B. King*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1213 (1929). Reference 71 in original review.

[52] *F. Runge, W. Zimmermann, H. Pfeiffer* and *I. Pfeiffer*, Z. anorg. Chem. **267**, 39 (1951).

[53] *T. V. Talalaeva* and *K. A. Kocheshkov*, Zhur. Obshchei Khim. **23**, 392 (1953); Chem. Abstr. **48**, 3245 (1954).

[54] *W. T. Smith* and *R. L. Shriner*, Analyt. Chemistry **22**, 101 (1950).

[55] *K. Scharrer*, Z. analyt. Chem. **128**, 435 (1948).

[56] *C. O. Willits* and *C. L. Ogg*, Analyt. Chemistry **24**, 70 (1952).

[57] *G. W. Chapman*, J. Agric. Sci. **37**, 29 (1947).

[58] *M. N. del Aguila*, Rev. cienc. (Peru) **55**, No. 483–4, 5 (1953); Chem. Abstr. **48**, 10486 (1954).

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe G. m. b. H., Karlsruhe/Baden

# Mikrogrammnachweis von 3-Hydroxyflavonen mit aromatischen Diarylborsäuren

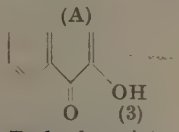
## VI. Mitt. über Tetraphenyl-diboroxyd[1]

Von

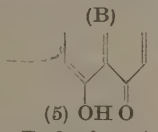
**Richard Neu**

*(Eingelangt am 15. November 1955)*

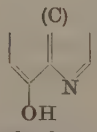
Vor kurzem wurde von *R. Neu*[2] aus Natriumtetraphenyloborat, dem von *G. Wittig*[3] aufgefundenen hochempfindlichen und spezifischen Reagens für Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Caesium-, organische Basen- und Oniumverbindungen, erstmalig das Tetraphenyl-diboroxyd synthetisiert, das sich für den Nachweis organischer Verbindungen mit bestimmter Atomgruppierung als brauchbar erwiesen hat. Das Tetraphenyl-diboroxyd und sein inzwischen synthetisiertes Homologes, das Tetra-p-tolyl-diboroxyd[4], reagieren mit Verbindungen nachfolgender Konstitution entweder durch Auftreten einer charakteristischen Bathochromie oder einer bathochromen Fällung, die beide häufig noch mit dem Auftreten einer spezifischen Fluoreszenz verbunden sind[5].




Bathochromie
Fluoreszenz




Bathochromie
(Fluoreszenz)




Bathochromie
Niederschlag
Fluoreszenz

Im Gegensatz zum 8-Hydroxychinolin tritt mit 2-Hydroxychinolin z. B. keine Bathochromie ein. Das Auftreten der Bathochromie kann erklärt werden, wenn zwischen nachzuweisender Verbindung und der aromatischen Borverbindung das Auftreten eines Komplexes, eine Chelatringbildung mit einer bestimmten Anzahl von Atomen, angenommen wird. So dürfte mit 2-Hydroxychinolin und Tetraphenyl-diboroxyd bzw. seinen Homologen ein vieratomiger Ring zu erwarten sein, der aber

nicht existent ist. 1,2-Dihydroxyanthrachinon wird durch die organische Borverbindung von Gelb nach Rot verändert, es kommt wahrscheinlich zur Bildung von einem sechs Atome enthaltenden Chelatring.

Das Verhalten der Hydroxyanthrachinone gegenüber dem Tetraphenyl-diboroxyd und Homologen dürfte sich zur Analyse und zur Bestimmung solcher Substanzen bzw. solche Stoffe enthaltender Drogen eignen. Darüber soll demnächst berichtet werden.

Die mit 3-Hydroxyflavonen und Tetraphenyl-diboroxyd auftretende gelbe Bathochromie wird durch eine quartäre Ammoniumverbindung nach Rot verändert bzw. als rotgefärbter Niederschlag angezeigt[6]. Auf diese Weise können auch quartäre Oniumverbindungen (Phosphoniumverbindungen verhalten sich ähnlich) erkannt werden. In ammoniakalischer Lösung können tertiäre Aminsalze von quartären Ammoniumverbindungen unterschieden werden, wobei nur die mit dem Oniumsalz auftretende rote Farbe bestehen bleibt[7].

In vorliegender Arbeit soll der Mikrogrammnachweis von zwei 3-Hydroxyflavonen, den 3,5,7,(2′),3′,4′-Pentahydroxy-flavonen Morin und Quercetin gezeigt werden, und zwar allein mit dem Tetraphenyl-diboroxyd bzw. unter gleichzeitigem Zusatz von quartären Ammoniumverbindungen. Durch den dabei entstehenden Farbwechsel bzw. Niederschlag kann der Nachweis noch geringerer Mengen geführt werden. Die quartäre Oniumverbindung steigert die Empfindlichkeit der Reaktion.

Wie im Versuchsteil näher beschrieben ist, läßt sich 1 $\mu$g Morin im UV-Licht sicher durch die grüne Fluoreszenz nachweisen, während 0,1 $\mu$g Morin noch eine grüne Fluoreszenz zeigt.

Quercetin, das sich vom isomeren Morin nur durch Stellungsisomerie einer Hydroxylgruppe des Seitenphenyls unterscheidet, zeigt bis zu 1 $\mu$g eine gelbe Fluoreszenz.

Quercetin zeigt mit Tetraphenyl-diboroxyd bei Anwesenheit von Acetylcholin im Tageslicht das Auftreten eines roten bis rot-orangen Niederschlages (Trübung) bis zu 20 $\mu$g, während die von Rot nach Rotorange abnehmende Fluoreszenz bis 10 $\mu$g festzustellen ist; bei 4 $\mu$g ist die orange Fluoreszenz gut zu sehen und bei 3 $\mu$g schwach. Durch Verwendung von N,N,N′,N′-3-Pentamethyl-N,N′-diäthyl-3-aza-pentylen-1,5-diammoniumbromid* läßt sich 1 $\mu$g Quercetin noch im UV-Licht durch eine orange Fluoreszenz feststellen.

Bei Verwendung einer langkettigen quartären Ammoniumverbindung, dem Dimethyl-benzyl-(etwa $C_{12}H_{25}$)-Ammoniumchlorid**, können 0,5 $\mu$g Quercetin durch eine gelbe Fluoreszenz deutlich erkannt werden.

Abschließend soll die Stellung dieser neuen Borverbindungen im Rahmen organischer Reagenzien betrachtet werden. Die Fähigkeit der

* Pendiomid, Firma CIBA, A. G., Wehr/Baden.

** Zephirol z. A., Firma Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Tetraaryl-diboroxyde zur Bildung löslicher metallorganischer Komplexverbindungen entspricht weitgehend der von *F. Feigl*[8] postulierten Voraussetzung, daß „die Suche nach neuen analytisch verwertbaren Reaktionen sehr oft angewandte Komplexchemie ist".

Für den Nachweis von Flavonen wurde von *C. W. Wilson*[9] bereits Borsäure vorgeschlagen und von *K. Tauböck*[10] durch gleichzeitige Verwendung von Oxalsäure die Reaktion empfindlicher gestaltet. Diese zwar brauchbare, aber umständliche *Wilson-Tauböck*-Reaktion konnte von uns durch die Verwendung einer einzigen Substanz, eines Tetraaryldiboroxyds, vereinfacht und verbessert werden. Beim Vergleich der neuen Borverbindungen mit Phenylborsäure zeigte sich, daß diese noch zu sehr das Verhalten der Borsäure aufweist und deshalb nur bedingt brauchbar ist. Die Tetraaryl-diboroxyde sind gleichzeitig ein Beitrag zur Kenntnis des Aufbauprinzips organischer Reagenzien, was seine Analogie in Heilmitteln und Naturprodukten widerspiegelt: die Anwesenheit von mindestens zwei Benzolringen, die für den zu erreichenden Zweck wichtig sind. Ferner erfüllen die genannten Borverbindungen die von *F. Feigl* erhobene Forderung der Selektivität des Nachweises organischer Substanzen, was am Beispiel der Verunreinigung von Quercitrin mit Quercetin in einer weiteren Arbeit gezeigt werden soll[11].

Verfasser dankt Frl. *Elisabeth Buhl* für ihre bewährte Mitarbeit.

*Beschreibung der Versuche*

a) *Morin.*

0,5% Tetraphenyl-diboroxyd in Methanol.
0,01% Morin in Methanol.

| ml Morinlösung | µg Morin | Tageslicht | UV-Licht |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 10 | Gr, Fl | Gr |
| 0,01 | 1 | (Gr) | Gr |
| 0,001 | 0,1 | — | (Gr) |

b) *Quercetin.*

0,5% Tetraphenyl-diboroxyd in Methanol (0,5 ml).
0,1% Quercetin in Methanol.

| ml Quercetinlösung | µg Quercetin | Tageslicht | UV-Licht |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 100 | G | G |
| 0,05 | 50 | G | G |
| 0,01 | 10 | G | G |
| 0,005 | 5 | G | (G) |
| 0,003 | 3 | (G) | (G) |
| 0,001 | 1 | ((G)) | ((G)) |

c) *Quercetin* (und Zusatz von Acetylcholin).

1% Acetylcholin *(Hoffmann-La Roche)* in Wasser (1 ml).

| ml Quercetinlösung | µg Quercetin | Tageslicht | UV-Licht |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 100 | R, Nd | R |
| 0,05 | 50 | RO, Nd | R |
| 0,02 | 20 | RO, Trbg | R |
| 0,01 | 10 | farblos, Trbg | RO |
| 0,1 | 10 | „ „ | RO |
| 0,05 | 5 | „ „ | O |
| 0,04 | 4 | „ „ | O |
| 0,03 | 3 | „ „ | (O) |
| 0,02 | 2 | „ „ | ((O)) |
| 0,01 | 1 | „ „ | — |

d) *Quercetin* (und Zusatz von N,N,N′,N′-3-Pentamethyl-N,N′-diäthyl-3-aza-pentylen-1,5-diammoniumbromid (Pendiomid).

0,5% Tetraphenyl-diboroxyd in Methanol.
0,1% Quercetin in Methanol.
1,0% Pendiomid in Wasser.

| ml Quercetin-lösung | µg Quercetin | ml $(C_6H_5)_4B_2O$ | ml Pendiomid | ml $H_2O$ | Tageslicht | UV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0,5 | 1 | 1 | RO, Nd | RO |
| 0,5 | 0,5 | 0,25 | 0,5 | 1 | RO, Nd | RO |
| 0,25 | 0,25 | 0,10 | 0,25 | 0,5 | RO, Nd | RO |
| 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,15 | 0,5 | RO, Nd | RO |
| 0,05 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,5 | RO, Nd | RO |
| 0,01 | 0,01 | 0,10 | 0,15 | 0,5 | G, Trbg | GO |

e) *Quercetin* (und Zusatz von Pendiomid).

0,5% Tetraphenyl-diboroxyd in Methanol.
0,01% Quercetin in Methanol.
1,0% Pendiomid in Wasser.

| ml Quercetin-lösung | µg Quercetin | ml $(C_6H_5)_4B_2O$ | ml Pendiomid | Tageslicht | UV |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05 | 5 | 0,1 | 0,15 | GO | G |
| 0,01 | 1 | 0,05 | 0,10 | (G) | O |
| 0,005 | 0,5 | 0,05 | 0,10 | — | (O) |
| 0,001 | 0,1 | 0,05 | 0,10 | | — |

f) *Quercetin* und Zusatz von Dimethyl-benzyl-(etwa $C_{12}H_{25}$)-ammoniumchlorid (Zephirol).

0,5% Tetraphenyl-diboroxyd in Methanol.
0,1% Quercetin in Methanol.
1,0% Dimethyl-benzyl-(etwa $C_{12}H_{25}$)-ammoniumchlorid.

| ml Quercetin-lösung | µg Quercetin | ml $(C_6H_5)_4B_2O$ | ml Zephirol | ml $H_2O$ | Tageslicht | UV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0,5 | 1 | 1 | RO, Nd | RO |
| 0,5 | 0,5 | 0,25 | 0,5 | 1 | RO, Nd | RO |
| 0,25 | 0,25 | 0,10 | 0,25 | 0,5 | RO, Nd | RO |

| ml Quercetin-lösung | $(C_6H_5)_4B_2O$ | | ml Zephirol | ml $H_2O$ | Tageslicht | UV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | µg | ml | | | | |
| 0,1 | 100 | 0,1 | 0,15 | 0,5 | RO, Nd | RO |
| 0,05 | 50 | 0,1 | 0,15 | 0,5 | RO, Trbg | GO |
| 0,01 | 10 | 0,1 | 0,15 | 0,5 | GO, Trbg | G |
| 0,05 | 5 | 0,1 | 0,15 | — | GO, Trbg | (RO) |
| 0,01 | 1 | 0,05 | 0,15 | — | — | (G) |
| 0,005 | 0,5 | 0,05 | 0,15 | — | — | (G) |

Abkürzungen: G = gelb, Gr = grün, GGr = gelbgrün, R = rot, O = orange, RO = rotorange, GO = gelborange, ( ) = schwach, (( )) = sehr schwach, Nd = Niederschlag, Trbg = Trübung, Fl = Fluoreszenz.

## Zusammenfassung

Tetraphenyl-diboroxyd reagiert mit 3-Hydroxyflavonen, was sich an starker Bathochromie und Fluoreszenz im UV-Licht feststellen läßt. Mit Tetraphenyl-diboroxyd lassen sich 0,1 µg Morin und 1 µg Quercetin erkennen. Bei gleichzeitigem Zusatz einer langkettigen quartären Ammoniumverbindung können noch 0,5 µg Quercetin erkannt werden.

## Summary

The intense bathochromism and fluorescence in ultraviolet light reveal the reaction of tetraphenyl-dibromoxide with 3-hydroxyflavones. As little as 0.1 µg morin and 1 µg quercitin can be detected by means of tetraphenyl dibromoxide. If a long chain quaternary ammonium compound is added at the same time, as little as 0.5 µg quercitin can be detected.

## Résumé

La réaction du diborooxyde de tétraphényle avec les 3-hydroxyflavones est mise en évidence par bathochromie intense et fluorescence en lumière ultraviolette. On peut ainsi déceler avec le diborooxyde de tétraphényle

0,1 $\mu$g de morine et 1 $\mu$g de quercetine. Si l'on ajoute simultanément une combinaison ammonium quaternaire à longue chaine, il est possible de déceler jusqu'à 0,5 $\mu$g de quercetine.

## Literatur

[1] V. Mitt. Chem. Ber. **88**, 1761 (1955).
[2] *R. Neu*, Chem. Ber. **87**, 802 (1954).
[3] *G. Wittig*, Ann. Chem. **563**, 114 (1949); Angew. Chem. **62**, 231 (1950); vgl. auch Z. analyt. Chem. **138**, 9 (1953).
[4] *R. Neu*, Chem. Ber. **88**, 1761 (1955).
[5] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **142**, 335 (1954).
[6] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **143**, 30 (1954).
[7] *R. Neu*, Fette u. Seifen **57**, 568 (1955).
[8] *F. Feigl*, Österr. Chem.-Ztg. **51**, 118 (1950).
[9] *C. W. Wilson*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2303 (1939).
[10] *K. Tauböck*, Naturwiss. **30**, 439 (1942).
[11] *R. Neu*, Mikrochim. Acta [Wien] demnächst.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

# Beitrag zur Polymorphie organischer Verbindungen

Von

**M. Brandstätter** und **H. Grimm**

*(Eingelangt am 19. November 1955)*

Die mikroskopische Bestimmung des Schmelzpunktes[1] führt mehr noch als die Bestimmung im Kapillarröhrchen zur Beobachtung von Polymorphieerscheinungen. So können im normalen Arbeitsgang instabile Sublimationskristalle auftreten, die entweder vorzeitig schmelzen oder Umwandlungserscheinungen beobachten lassen, oder es kann die Substanz von vornherein schon in mehr als einer Modifikation oder überhaupt nur in einer instabilen Form vorliegen. Zudem bringen es Untersuchungen, die zum Zwecke der Charakterisierung eines Stoffes an wiedererstarrten Schmelzen ausgeführt werden, öfters mit sich, daß Kristalle von verschiedenem Habitus zu beobachten sind, die sich als polymorphe Modifikationen erweisen. Besonders Stoffe, die aus biologischem Untersuchungsmaterial isoliert werden, zeigen erhöhte Tendenz zur Ausbildung instabiler Formen. Dabei ist vor allem das häufig verwendete sublimative Reinigungsverfahren als Ursache anzusehen. Aber auch undefinierte Verunreinigungen können für die relative Stabilisierung einer instabilen Form verantwortlich sein. Daß außerdem bestimmte Fällungs- und Lösungsmittel die Ausbildung einer instabilen Modifikation begünstigen können, sei ebenfalls erwähnt.

Für die mikroskopischen Untersuchungsmethoden bedeutet nun das Auftreten einer oder mehrerer instabiler Formen nur zum Teil eine Komplikation, denn es ist dadurch ein weiteres, willkommenes Charakteristikum zur Kennzeichnung eines Stoffes gegeben. Es liegt daher im Interesse dieser Arbeitsweise, nach Möglichkeit auch die Schmelzpunkte instabiler Modifikationen zu bestimmen. Da dies nicht immer in der üblichen Arbeitsweise möglich ist, müssen darauf abgestimmte Techniken angewendet werden, die ein vorheriges Umwandeln der instabilen in die stabile Form verhindern[2].

Wenn wir bei der Beschreibung der hier angeführten Stoffe neben den Schmelzpunkten der instabilen Modifikationen auch Angaben über das morphologische Verhalten der Kristalle machen, so geschieht das in dem Bewußtsein, daß diesen mehr informativer Wert zukommt, da die äußere Form der Kristalle von diversen Faktoren beeinflußt werden kann. Die Farbangaben beziehen sich, wo nicht anders vermerkt, auf polarisiertes Licht bei gekreuzten Nicols. Sie sollen die Unterscheidung mehrerer Modifikationen innerhalb eines Präparates erleichtern.

Tabelle 1

| | Fp. °C |
|---|---|
| Pantocain-Base | I 41, II 37 |
| Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 | I 46, II 37,5 |
| 1-Bromäthinylcyklohexanol | I 57, II 41 |
| 2,4,6-Trichlorphenol | I 67, II 60, III 44, IV 36 |
| (dl)α,β-Dibromhydrozimtsäureäthylester | I 78, II 65 |
| 1-Hydroxynaphthoesäure-2-methylester | I 78, II 53, III — |
| Sudan I | I 132, II 120,5, III 106—108 |
| Inakt. Isoamyl-propyl-barbitursäure | I 138,5—140, II 132 |
| Cyklopental | I 140, II 126, III 124, IV 115 |
| Oxycain/Oxyprocain | I 158—159, II 152—155 |
| Isophyllen | I 163, II 150, III — |
| Falicain | I 164 ⇌ II 161, Up 124—127 |
| Methylrot | I 178, II 175, III 170, IV 158 bis 161, V 148—152 |
| Dolantinhydrochlorid | I 187—188 (190—192), II 163 bis 165, III 154—156 |

1. *Pantocain-Base* (2-Dimethylaminoäthyl-p-butylaminobenzoesäureester): I 41°, II 37°. Bei Unterkühlung der Schmelze auf etwa — 5° bildet sich die instabile Modifikation in Form gelbbrauner feinfaseriger Kristalle. Beim Erwärmen wird diese Form in grüne, breite Nadeln oder gelbliche Flächen umgewandelt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes gelingt gut, wenn das Präparat auf den vorgewärmten Heiztisch bei 30° aufgelegt wird. Wird die Schmelze bei Raumtemperatur (R. T.) zum Erstarren gebracht, so bildet sich nur Mod. I.

2. *Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4:* I 46°, II 37,5°. Mod. II bildet sich beim Abkühlen der Schmelze auf 10 bis 15° unter leichtem Druck auf das Deckglas. Sie stellt in der Regel eine feinkristalline braune Fläche dar, in die verstreut etwas größere Kristalle eingelagert sind. Der Schmelzpunkt wird meist ohne Umwandlung erreicht. Impft man am Deckglasrand mit der stabilen Form, so wird Mod. II durch breite rechtwinkelige und gerade auslöschende Kristalle mit lebhaften Interferenzfarben (grün-rot) umgewandelt.

3. *1-Bromäthinylcyklohexanol-1:* I 57°, II 41°. Mod. II entsteht meist in Flächenpräparaten, die auf etwa 15° abgekühlt wurden. Leichter Druck auf das Deckglas ist dabei zweckmäßig. Es bilden sich feinstrahlige Sphärolithe oder Nadeln, deren Schmelzpunkt ohne Schwierigkeit bestimmt werden kann. Wird ein Präparat der Mod. II mit Kristallen des Handelspräparates geimpft, so erfolgt rasch die Umwandlung in breite scharfkantige und gerade auslöschende Kristalle der Mod. I.

4. *2,4,6-Trichlorphenol:* I 67°, II 60°, III 44°, IV 36°. Die instabilen Modifikationen wurden durch Sublimation auf der Heizbank bei etwa 40° erhalten. Mod. IV bildet zarte, stengelige Kristalle, die aus kurzen Stücken zusammengesetzt und gelegentlich gebogen sind. Mod. III besteht aus dünnen, langen Nadeln, die bei 44° schmelzen. Relativ selten ist Mod. II anzutreffen, die ähnliche Aggregate wie IV bildet, während Mod. I immer auftritt. Die stabile Form ist an den breiten, oft bandartigen Einzelkristallen von leuchtenden Farben zu erkennen. Bemerkenswert ist die geringe Umwandlungstendenz, so daß die Schmelzpunkte in demselben Präparat nacheinander bestimmt werden können. Mod. II bildet sich beim Abkühlen der Schmelze auf R. T. Ihr Schmelzpunkt ist ebenfalls im normalen Arbeitsgang bestimmbar, da nur selten Umwandlung in Mod. I eintritt.

5. *(d,l)α,β-Dibromhydrozimtsäureäthylester:* I 78°, II 65°. Beim Abkühlen eines Flächenpräparates auf R. T. bildet sich Mod. II in Form breitstrahliger Sphärolithe von lebhaften Farben (gelb, grün, rot, violett); daneben entsteht häufig auch Mod. I, kenntlich an den matteren, meist braunen Farbtönen. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Mod. II ist es zweckmäßig, das Präparat auf den vorgewärmten Heiztisch aufzulegen, da die Umwandlungsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur rasch ansteigt. Sublimationsversuche führten nur zur Ausbildung der stabilen Modifikation.

6. *1-Hydroxynaphthoesäure-2-methylester:* I 78°, II 53°, III —. Mod. III stellt breite, braun-graue bis matt rot-grüne Sphärolithe dar, die beim Abkühlen der Schmelze auf R. T. erhalten werden. Schon bei R. T. beginnt die Umwandlung in Mod. II und I. Während die Umwandlung durch Mod. II bei R. T. diffus aus zahlreichen Zentren sehr langsam vor sich geht, erfolgt die Umwandlung in Mod. I in breiter Front und mit wesentlich größerer Geschwindigkeit. Der Schmelzpunkt von Mod. III ist nicht zu erreichen, da immer die mit steigender Temperatur an Geschwindigkeit rasch zunehmende Umwandlung in Mod. II erfolgt. Auch der Schmelzpunkt von Mod. II ist im Flächenpräparat nur unter Verwendung eines Kunstgriffes[2] zu erhalten. Das Deckglas wird abgerissen und an isoliert liegenden Kristallen kann die Bestimmung ausgeführt werden. Anders verhält sich das Sublimat. Hier läßt sich das Schmelzen der hellen Kristallblättchen der Mod. II, die neben dunkleren Dendriten von Mod. I auftreten, gut beobachten.

7. *Sudan I* (1-Benzolazo-2-naphthol): I 132°, II 120,5°, III 106 bis 108°. Im Sublimat bildet Mod. I fadenförmige, oft in Schlaufen gelegte rote Kristalle. Mod. II besitzt orangerote Farbe (gewöhnliches Licht) und stellt breite, unregelmäßig gezahnte und eingeschnittene Kristalle dar. Mod. III hat einen ähnlichen Habitus wie Mod. II, die Kristalle sind etwas schmäler und erscheinen in polarisiertem Licht heller. Im Flächenpräparat, das zwischen 50 und 80° auskristallisiert, bildet Mod. II breitstrahlige, hellorange gefärbte Sphärolithe, während Mod. I in dunkelroten, feinnadeligen Sphärokristallen auftritt. Mod. I und III kann man nebeneinander aus ätherischer Lösung erhalten, indem man auf einem Objektträger das Lösungsmittel verdunsten läßt; zwischen 90 und 100° tritt Umwandlung von Mod. III in Mod. I ein, was vor allem auch bei gewöhnlichem Licht an dem Farbwechsel orange-rot zu erkennen ist. Die Schmelzpunkte der instabilen Formen wurden im Sublimat bei vorgewärmtem Heiztisch bestimmt, da die Umwandlungstendenz groß ist.

8. *Inakt. 5-Isoamyl-5-propylbarbitursäure:* I 138,5 bis 140°, II 132°. Beim Abkühlen eines geschmolzenen Flächenpräparates auf 40 bis 60° bildet sich Mod. II in Form grauer, heller Kristallblättchen. Dazwischen ist Mod. I in Form von Nadelbüscheln oder langen Einzelkristallen zu sehen, die bei steigender Temperatur Mod. II umwandeln. Sie bilden gelbrote oder grüne breite Stengel. Sublimationsversuche zwischen 80 und 130° brachten bunte, gerade auslöschende Nadeln der Mod. I.

9. *Cyklopental* (5-Cyklopentenyl-5-allylbarbitursäure): I 140°, II 126°, III 124°, IV 115°. Die instabilen Modifikationen entstehen aus der Schmelze zwischen 40 und 80°. Es treten nicht immer alle Formen in einem Präparat gleichzeitig auf, die Entstehung der beiden tiefer schmelzenden Modifikationen bleibt dem Zufall überlassen, während Mod. I und II immer vertreten sind. Die stabile Modifikation ist leicht erkennbar, sie bildet Nadelbüschel von lebhaften Interferenzfarben; Mod. II stellt bei ihrer Bildung hellgraue oder gelbliche Blättchen mit sechseckigem Umriß dar, die zu großflächigen Kristallplatten mit der Auslöschung parallel oder senkrecht zu den vorhandenen Spaltrissen auswachsen. Die Umwandlung durch Mod. I erfolgt bei höherer Temperatur und relativ langsam. Mod. III bildet derbe, unregelmäßig geformte Kristalle, die durch zahlreiche wellige, sich teilweise schneidende Risse auffallen. Mod. IV wurde seltener gefunden; sie zeigt Ähnlichkeit mit Mod. II, stellt meist hellgraue bis gelbbraune, derbstrahlige Sphärolithe dar und wird regelmäßig von stabilen Nadeln umgewandelt. Bei Auflegen des Präparates um 110° kann der Schmelzpunkt bestimmt werden. In Sublimaten wurden nur die gerade auslöschenden Nadeln der stabilen Modifikation gefunden.

10. *Oxycain/Oxyprocain* (p-Aminosalicylsäure-diäthylaminoäthylesterhydrochlorid): I 158 bis 159°, II 152 bis 155°. Nach Angabe des Werkes Pharma Rheinpreußen schmilzt Oxyprocain bei 153 bis 155°. *Keil* und

*Rademacher*[3] geben einen Schmelzpunkt von 154° an. Beim Erhitzen unter dem Mikroskop wird das Schmelzen ebenfalls von 152 bis 155° beobachtet, aber es bilden sich noch während des Schmelzvorganges in den Schmelztropfen neue Kristalle einer höheren Modifikation, die bei 158 bis 159° unter leichten Zersetzungserscheinungen schmelzen. Läßt man das Präparat nach dem Schmelzen der metastabilen Form kurze Zeit auf dem heißen Mikroskop liegen, so kristallisieren alle Schmelztropfen vollständig in der stabilen Form aus.

Aus der abgekühlten Schmelze entstehen beide Formen nebeneinander. Mod. I stellt breite Kristallflächen dar mit gerader Auslöschung zu den Spaltrissen, die sich beim Abkühlen des Kristallfilms in großer Zahl bilden. Mod. II bildet feinstrahligere Aggregate. Infolge von Zersetzungsvorgängen in der Schmelze sind die Schmelzpunkte an derartigen Präparaten nicht zu bestimmen, wohl aber kann die Entstehung von Mod. I bzw. das Weiterwachsen bereits vorhandener Kristalle dieser Form in der Schmelze von Mod. II beobachtet werden. Sublimation bei etwa 130 bis 140° führt ebenfalls zur Ausbildung dieser beiden Formen. Mod. II erscheint häufig in zarten stengeligen Kristallen, die sich zu verzweigten Aggregaten zusammenlegen. Dazwischen sind derbere Körner und Prismen der stabilen Form eingelagert. Bei längerer Sublimationsdauer bilden sich vor allem am Rand des Sublimates größere Kristalle der stabilen Form aus. Vor Erreichen des Schmelzpunktes ist keine Tendenz zur Umwandlung von Mod. II zu bemerken. Erst in der Schmelze von Mod. II wachsen die Kristalle der Form I weiter. Die Sublimate schmelzen infolge Zersetzung häufig vor Erreichen der angegebenen Schmelztemperatur. Dadurch war es nicht möglich, eine eventuell auftretende dritte Modifikation sicher nachzuweisen.

11. *Isophyllen* (Dihydroxypropyltheophyllin): I 163°, II 150°, III —. Bei neuerlichem Erwärmen der auf R. T. abgekühlten Schmelze bildet sich zwischen 60 und 80° Mod. III in Form von Sechsecken oder Rauten mit gerader Auslöschung, an deren Rand sich immer Mod. II induziert, die aus schiefwinkeligen Stengeln mit lebhaften Interferenzfarben besteht, die sich häufig zu Rosetten vereinigen. Mod. III wird mit steigender Temperatur von Mod. II umgewandelt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird in der Nähe des Schmelzpunktes von Mod. III so groß, daß dessen Bestimmung nicht möglich war. Wird die Schmelze bei 130 bis 140° auf den Heiztisch gebracht, so bildet sich spontan Mod. II als nahezu quadratische Kristalle von auffallenden, niedrigen Interferenzfarben (grau-blau, gelb-braun) und in Form von achteckigen Kristallen mit hellen leuchtenden Farben, die zu breiten Balken heranwachsen und infolge bevorzugter Kristallisationsgeschwindigkeit in einer Richtung die quadratischen Blättchen umwachsen. Wie das weitere Erhitzen zeigt, handelt es sich trotz der großen Verschiedenheit der Kristalltracht um

die gleiche Modifikation. Eine Umwandlung von Mod. II in I tritt nicht ein; Mod. I wurde nur in der Ausgangssubstanz beobachtet. Aus Alkohol kristallisiert Mod. II, die eine relativ beständige Form darstellt (metastabil).

12. *Falicain* (β-Piperidinoäthyl-4-propoxyphenylketonhydrochlorid): I 164° ⇌ II 161°, Up. 124 bis 127°. Beim Falicain wird die Bestimmung der enantiotropen Form II durch die starke Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur und die damit verbundenen Schmelzpunktsänderungen erschwert. In der Literatur wird der Schmelzpunkt mit 164° angegeben[4]. Die Schmelzpunktsbestimmung nach *Kofler* ergibt 157 bis 164°. Auf der Heizbank schmilzt die Substanz sofort nach dem Aufbringen bei 178 bis 180°, aber schon nach 30 Sekunden liegen die Werte um 3 bis 4° tiefer. Daraus und aus der Instabilität der Form II oberhalb des Umwandlungspunktes (Up.) erklärt es sich, daß kein exakter Schmelzpunkt von Mod. II festgelegt werden konnte, sondern nur die Differenz der Schmelzpunkte von I und II im gleichen Präparat. Diese Differenz beträgt im Durchschnitt 3°. Wird ein Flächenpräparat rasch auf Raumtemperatur abgekühlt, so kristallisiert Mod. I in Form eines schönen Sphärolithenmosaiks aus. Bei R. T. wird diese Form langsam in die enantiotrope Mod. II umgewandelt; beim Erwärmen steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit und erreicht zwischen 70 und 90° ihr Maximum, um dann bis zum Up. hin abzusinken. Schon bei 110° ist die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering und der Vorgang schwer zu beobachten. Die Umwandlung erfolgt besonders vom Rande her, wo oft orange oder gelb gefärbte Nadeln oder gezackte Kristallkanten in die Sphärolithe wachsen. Zur Bestimmung des Up. wurde das Heizmikroskop nach genauem Einstellen einer Wachstumskante oder -spitze auf konstanter Temperatur gehalten und die Veränderungen in längeren Zeitabständen kontrolliert. Damit gelang es, den Up. auf den Bereich von 124 bis 127° einzuengen. Mod. I wächst in prismatischen zugespitzten Nadeln und rechteckigen Flächen mit grau-gelben Interferenzfarben. Die Auslöschungsrichtung ist schief zu den Kanten (zirka 40 bis 48°). Da die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch ansteigt, wird in der Regel vor Erreichen des Schmelzpunktes von Mod. II das Präparat in die stabile Form umgewandelt. Durch Abreißen des Deckglases eines Flächenpräparates der Mod. II und Aufbringen des Präparates bei 155 bis 160° gelingt es, die Schmelzpunkte von I und II im gleichen Blickfeld nacheinander zu bestimmen. Im Sublimat tritt Mod. II ebenfalls auf, aber auch hier erfolgt die Umwandlung noch vor Beginn des Schmelzens.

13. *Methylrot* [4′-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure(2)]: I 178°, II 175°, III 170°, IV 158 bis 161°, V 148 bis 152°. Nach Untersuchungen von *A. Neuhaus*[5] bildet die stabile Form stengelige oder tafelige Kristalle von trikliner Symmetrie. Von den fünf Modifikationen, deren Schmelzpunkte festgelegt werden konnten, wurden drei im Flächenpräparat und

die zwei tiefschmelzenden an Sublimaten bestimmt. Wird ein geschmolzenes Flächenpräparat rasch abgekühlt, so entstehen rote Sphärolithe der Mod. II neben gelben der Mod. III. Sie sind besonders deutlich in gewöhnlichem Licht an der Verschiedenheit der Farbe zu unterscheiden. Gelegentlich treten auch Sphärolithe auf, deren innerer Teil aus Mod. II besteht, während der äußere Teil Mod. III darstellt. Offensichtlich besteht zwischen den beiden Formen eine Strukturverwandtschaft, die Keiminduktion bewirkt. Im polarisierten Licht lassen beide das Sphärithenkreuz gut erkennen. Bei Temperaturen über 100° wird Mod. III von Mod. II umgewandelt, so daß die Schmelzpunktsbestimmung durch Auflegen des Präparates knapp unter der Schmelztemperatur erfolgen mußte. Mod. II dagegen ist wesentlich beständiger und ihr Schmelzpunkt läßt sich meist erreichen, bevor eine Umwandlung in Mod. I erfolgt. Die stabile Modifikation ist hellrot und wächst in Rhomben oder breiten Stengeln mit schiefer Auslöschung. Gelegentlich ist noch eine vierte Modifikation im Flächenpräparat zu beobachten, die derbstrahlige Sphärolithe von dunkelroter Farbe bildet. Ihre Umwandlung durch Mod. II setzt früher ein als die von Mod. III, so daß der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

In den Sublimaten ließen sich neben Mod. I (rote Körner) und Mod. II (gelbliche, oft dendritenartig verzweigte Aggregate) noch zwei weitere Modifikationen feststellen. Mod. IV bildet nadelige Kristalle oder kleine Körner, deren Schmelzpunkt zwischen 158 und 161° (streuend) gefunden wurde. Mod. V besteht aus zarten, fadenartigen Kristallen, die zwischen 148 und 152° schmelzen.

14. *Dolantin* (1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylesterhydrochlorid): I 187 bis 188° (190 bis 192°), II 163 bis 165°, III 154 bis 156°. Von Dolantin waren bereits zwei Modifikationen bekannt[6]. Sublimation über 160° führt fast ausschließlich zur Bildung der stabilen Modifikation, die helle, vier- oder sechseckige Blättchen oder davon abgeleitete Aggregate darstellt. Werden die Sublimate bei etwa 180° auf den Heiztisch aufgelegt, so erreichen sie den Schmelzpunkt von 190° bzw. aus einem besonders gereinigten Präparat 192°, während sie bei normaler Erhitzungszeit infolge Zersetzung schon bei 187 bis 188° schmelzen. Die Ausgangssubstanz schmolz ebenfalls bei 187 bis 188° bzw. 188 bis 191°. Bei der Sublimation zwischen 130 und 150° bildet sich hauptsächlich Mod. II in rosettenartigen Aggregaten von Blättchen oder in strauchartigen Gebilden von kleinen, häufig gekrümmten Nädelchen. Mod. III entsteht bei längerer Sublimationsdauer zwischen 100 und 120°. Sie bildet zarte, oft sternförmige Aggregate von sehr kleinen Blättchen und Nädelchen.

Auch aus der Schmelze sind die drei Modifikationen zu erhalten. Mod. III bildet feinstrahlige graue Sphärolithe, Mod. II tritt in breiteren, ebenfalls grau bis gelben Sphärolithen auf, während Mod. I in bunten Stengeln erscheint. Die Umwandlung von Mod. III in Mod. II findet regelmäßig

statt, so daß für die Schmelzpunktbestimmung die üblichen Maßnahmen notwendig waren. Mod. II dagegen ist beständiger und gut zu bestimmen.

Wird Dolantin aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert, so bildet sich Mod. II.

## Zusammenfassung

Bei der Bearbeitung organischer Verbindungen für die Identifizierungstabelle von *Kofler* werden häufig Polymorphieerscheinungen beobachtet, deren Untersuchung im Interesse der Charakterisierung dieser Stoffe liegt.

Von folgenden Substanzen wurden zwei bis fünf verschiedene Modifikationen gefunden: Pantocain-Base, Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4, 1 Bromäthinylcyklohexanol, 2,4,6-Trichlorphenol, (d,l)$\alpha,\beta$-Dibromhydrozimtsäureäthylester, 1-Hydroxynaphthoesäure-2-methylester, Sudan I, Inakt. Isoamyl-propyl-barbitursäure, Cyklopental, Oxycain/Oxyprocain, Isophyllen, Falicain, Methylrot, Dolantinhydrochlorid.

## Summary

When organic compounds are being studied with respect to inclusion in the *Kofler* identification table, polymorphism phenomena are often observed, whose investigation is worthwhile in the interest of characterizing these materials.

Two to five different modifications of the following substances were found: pantocain-base, phenyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4,1-bromethinylcyclohexanol, 2,4,6-trichlorophenol, (d,l)$\alpha,\beta$-dibromo hydrocinnamic ethyl ester, 1-hydroxynaphthoic acid-2-methyl ester, Sudan I, inact. isoamylpropylbarbituric acid, cyclopentane, oxycain/oxyprocain, isophyllene, falicain, methyl red, dolantin hydrochloride.

## Résumé

Les examens de combinaisons organiques effectués pour l'élaboration des tables d'identification de *Kofler*, permettent souvent d'observer des manifestations de polymorphie dont l'étude est intéressante pour la caractérisation même de ces substances.

C'est ainsi qu'on a pu trouver de 2 à 5 modifications différentes pour les substances suivantes: Pantocaïne-base, phenyl-1-dimethyl 3,5-triazol-1,2,4, 1-brométhinylcyclohexanol, 2,4,6-trichlorophénol, (d,l), ester éthylique de l'acide $\alpha,\beta$-dibromohydrocinnamique, ester méthylique de l'acide $\alpha$-hydroxynaphtoïque, phenyl azo $\beta$-naphtol, acide isoamylpropylbarbiturique inactif, «cyclopental», «Oxycaïne»/«oxyprocaïne», «Isophylène», «Falicaïne», rouge de méthyle, chlorhydrate de dolantine.

## Literatur

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden. Innsbruck: Wagner. 1954.

[2] *A. Kofler*, Mikrochem. **34**, 15 (1948).

[3] *W. Keil* und *E. Rademacher*, Arzneimittelforsch. **1**, 154 (1951).

[4] *E. Hannig*, Arzneimittelforsch. **2**, 232 (1952).

[5] *A. Neuhaus*, Z. Kristallogr. **103**, 297 (1941).

[6] *M. Brandstätter*, Arzneimittelforsch. **3**, 33 (1953).

Department of Chemistry, The University, Birmingham, England

# The Elimination of the Distillation Procedure in the Kjeldahl Method*

By

**R. Belcher** and **M. K. Bhatty**

*(Received November 29, 1955)*

Several attempts have been made to modify the Kjeldahl method for determination of nitrogen in order to avoid the distillation. For example, *Marcali* and *Rieman*[1] use the formaldehyde method, and *Harvey*[2] determined nitrogen in unicellular algae on the submicro scale (5–30 $\mu$g) using a hypobromite titration. He showed that the mercury catalyst did not interfere in the titration. So far little use appears to have been made of *Kolthoff* and *Stenger*'s method[3] involving titration of ammonium salts with calcium hypochlorite, hence a study has been made of its application to the Kjeldahl process[4].

The most likely interference in the titration would be the catalyst used in the digestion. Several were tried but all save mercury interfered. either because of their colour masking the endpoint or because they reacted with the titrant. Mercury did not interfere, and the precipitation of its oxide during the addition of alkali is a useful indication of the approach of the neutralisation point. Sodium hypochlorite was preferred as titrant because it is more readily available than the calcium salt. Tartrazine was used as indicator in the final titration with hypochlorite[5].

The procedure has been used both on the micro and semimicro scale for a limited number of compounds. All those tried have yielded satisfactory results. When pre-reduction is necessary the direct titration is unapplicable. for all the reducing agents tried interfere with the end-point.

It would be of advantage to carry out the digestion and titration in the same vessel, and various modified digestion vessels have been

* We have great pleasure in dedicating this paper to our good friend Professor Dr. *R. Strebinger* on the occasion of his 70th birthday.

tried, but only with limited success on the semimicro scale. Until this problem is solved satisfactorily, it is recommended that the digestion be transferred to a suitable titration vessel. On the micro-scale, boiling tubes drawn out at the end so that they fitted into the fume eradicator on the digestion stand were satisfactory.

The method has also been used with some success for the determination of nitrogen in coals, details of which will be communicated elsewhere.

| | Required | Found | | |
|---|---|---|---|---|
| Phenacetin | 7.82 | 7.79, | 7.76, | 7.86 |
| Hippuric acid | 7.82 | 7.92, | 8.03, | 7.85 |
| S-benzylthiouronium chloride | 13.82 | 13.80, | 13.75, | 13.92 |
| Phenyl thiourea | 18.42 | 18.40, | 18.46, | 18.51 |
| 8-Hydroxyquinoline | 9.66 | 9.70, | 9.52, | 9.74 |

*Special Reagents*

0.05 *N* sodium hypochlorite prepared by dilution of the commercial solution and standardised against 0.05 *N* arsenious oxide solution. 0.01 *N* arsenious oxide solution prepared by exact dilution of the 0.05 *N* solution.

Tartrazine indicator, 0.05 per cent aqueous solution.

*Procedure*

20–35 mg of the organic compound were weighed accurately into the Kjeldahl flask by means of a long handled charging stick. 2.5 g of potassium sulphate, 0.3 g of mercuric sulphate and 4 ml of sulphuric acid were added, and the flask gently heated for 5 minutes, over a low flame. The mixture was then heated so that acid vapours condensed about halfway up the neck of the flask. A digestion time of 30 minutes was used when the nitrogen was present in a side chain; when nitrogen was present in the ring, heating was continued for $1^1/_2$ hours. Other types of compound might require shorter or longer digestion periods.

Smooth boiling was ensured by adding small porcelain chips which had previously been boiled with sulphuric acid.

The acid digest was diluted and quantitatively transferred with 3 to 4 washings, to a 250-ml Erlenmeyer flask. The volume of the solution was kept to about 30 ml at this stage. The solution was cooled under the tap. 60% caustic soda solution was added dropwise with shaking and occasional cooling until a yellow precipitate, due to the formation of mercuric oxide, had appeared.

The solution was cooled again and total neutralisation was then effected by the gradual addition of sodium bicarbonate. Complete neutralisation was marked from the fact that no effervescence took place on further addition. 0.5 g of sodium bicarbonate were added and the solution was shaken for 3 to 4 minutes. 2 g of potassium bromide were then added and the flask shaken again until an almost clear solution was obtained. The sides of the flask were washed down.

An excess of standard sodium hypochlorite solution was added from a grade "A" burette, until a greenish colour was noticed in the flask. After the oxidation of ammonia had proceeded for 3 minutes, a known excess of the arsenious oxide solution, also from a grade "A" burette was added. The excess arsenious oxide was back titrated against the standard hypochlorite solution, using 5 drops of the tartrazine indicator during the titration and 5 more drops when the end-point was approached as indicated by the fading of the indicator. A blank determination using sucrose was run parallel to the above determination.

For micro amounts 3–6 mg of sample were taken and 0.625 g of potassium sulphate, 0.075 g of mercuric sulphate, and 1 ml of sulphuric acid were used. The digestion and titration were done in boiling tubes. 0.02 *N* sodium hypochlorite was used for the titration.

$$1 \text{ ml } 0.05\ N \text{ NaOCl} = 0.2335 \text{ mg } N_2.$$

Our thanks are due to Mr. *E. Parry* for carrying out check determinations.

## Summary

The distillation process in the Kjeldahl method can be eliminated by applying the hypochlorite titration of *Kolthoff* and *Stenger*. Mercury is used as catalyst; other catalysts which were tried interfered in the titration. Digestion and titration can be done in the same vessel on the micro scale, but a suitable vessel remains to be designed for this to be achieved on the semi-micro scale.

The method is not applicable when pre-reduction is necessary, for all the reagents tested interfered with the subsequent titration.

## Zusammenfassung

Durch Anwendung der Hypochlorittitration nach *Kolthoff* und *Stenger* läßt sich die Destillation bei der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* umgehen. Quecksilber dient als Katalysator; andere Katalysatoren stören die Titration. Veraschung und Titration können im selben Gefäß im Mikromaßstab durchgeführt werden, aber bei der Analyse im Semimikromaßstab wird die zu titrierende Lösung besser in ein anderes Gefäß gebracht.

Wenn eine vorhergehende Reduktion nötig ist, eignet sich die Methode nicht, da die hierzu nötigen Reagenzien die Titration stören.

**Résumé**

Il est possible d'éliminer la distillation que comporte la méthode de *Kjeldahl* par application du titrage par l'hypochlorite de *Kolthoff* et *Stenger*. On emploie le mercure comme catalyseur; les autres catalyseurs qui ont été essayés gênent le titrage. Digestion et titrage peuvent être effectués dans le même récipient à l'échelle microanalytique mais il conviendrait de prévoir un récipient spécial pour permettre de réaliser cette condition à l'échelle semi-microanalytique.

Cette méthode n'est pas applicable lorsqu'il est nécessaire d'effectuer une réduction préalable car les réactifs qui sont alors employés réagissent ultérieurement lors du titrage.

**References**

[1] *K. Marcali* and *W. Rieman*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 709 (1946).
[2] *H. W. Harvey*, Analyst **76**, 652 (1951).
[3] *I. M. Kolthoff* and *V. A. Stenger*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 79 (1935).
[4] *M. K. Bhatty*, M. Sc. Thesis, Birmingham University, 1955.
[5] *R. Belcher*, Analyt. Chim. Acta **4**, 468 (1950).

Department of Chemistry, The University, Birmingham, 15, England

# The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds

## VI. The Determination of Sulphur

By

**R. Belcher** and **A. M. G. Macdonald**

*(Received November 25, 1955)*

The procedure for the decomposition of organic compounds containing fluorine described in the previous papers of this series[1,2] has now been extended to the determination of sulphur. The compound is fused with sodium metal at 600° C in a nickel bomb and the sulphide formed is oxidised to sulphate. The latter is then precipitated as barium sulphate which is evaluated by a titrimetric method[3].

We have again preferred titrimetric to gravimetric methods for the completion of the determination, for they are generally more suited to routine analysis. 4-Amino-4′-chlorodiphenyl, which has recently been proposed as a reagent for the determination of sulphur in organic compounds after conventional methods of decomposition[4], would not be applicable in the presence of the phosphate ions which would be produced when phosphorus-containing compounds are decomposed. Because we intended to develop a method which could be applied to the widest possible range of compounds, we precipitated the sulphate ion as barium sulphate; this is the only procedure available which can be applied to compounds containing phosphorus. We have shown that a recent titrimetric method for the evaluation of precipitates of barium sulphate[3] is satisfactory on the microscale. After filtration on a paper pulp pad, the precipitate of barium sulphate together with the pad is boiled with a solution of ethylenediaminetetra-acetic acid (E. D. T. A.) and ammonia; the barium reacts with E. D. T. A. and, after cooling the solution, the excess of E. D. T. A. is determined by titration with magnesium chloride using Solochrome Black as indicator.

According to theory, barium fluoride should not precipitate when it is present in only small concentrations, but its coprecipitation with barium sulphate has been reported[5]. We found that 2 mg of fluoride,

as its sodium salt, gave slightly high recoveries when 0.5–2 mg of sulphur (present as sodium sulphate) were determined; and coprecipitation became appreciable when 5 mg of fluoride were present. The addition of boric acid, which is often used as a complexing agent for fluoride (e. g. [5]), eliminated the interference.

When the method was first applied to solutions derived from the fusion of organic compounds with sodium, the results were not satisfactory. Solid carbon dioxide, which we have used with water for the destruction of excess of alkali metal[2], could not be used in this case because the vigorous reaction and the acidity of the reagent caused a loss of hydrogen sulphide; ethanol, however, proved to be satisfactory.

Traces of sulphide were found on the walls of the bomb after the oxidation with hydrogen peroxide. The removal of this sulphide was rather troublesome because the necessary immersion of the cup of the bomb required a fairly large volume of solution which, with the extra volume arising from the quantitative transferences of the solution during the operational procedure, made it essential to concentrate the solution before precipitation. We obtained quantitative recoveries of 0.5–2 mg of sulphur (present as sodium sulphate) from a precipitation volume of 30–50 ml but low recoveries from larger volumes.

To simplify the procedure, we introduced lidless nickel cylinders which fitted easily into the cups of the bombs. The sample and sodium metal were placed in the cylinder, the bomb was sealed and the fusion carried out in the usual way. After the bomb was cooled and opened, the cylinder was removed from the cup and placed upright in a flask for the destruction of the excess of sodium. Silica cylinders were first used but were frequently shattered during the fusion. The nickel cylinders which were finally adopted were 1.5 cm high with a diameter of 1 cm; the volume of liquid necessary to cover and rinse them was therefore small. When the cylinders were immersed in an alkaline hydrogen peroxide solution and the solution was boiled for 5 minutes, any nickel sulphide formed on the walls during fusion was oxidised and dissolved. A few simple precautions sufficed to give excellent results during analyses. Thus, the temperature of the fusion must not be allowed to rise above 650° C; the compound and the sodium must be in the cylinder and not in the cup of the bomb; the bomb must be kept upright throughout the procedure. After the fusion, particles of carbon were frequently found on all the inner surfaces of the bomb but the sodium and its salts remained in the cylinder.

Sulphonal was used as a suitable standard compound for the preliminary investigation. Using 3–5 mg samples, only a small amount of carbon was formed during the fusion so that the end-point of the final titration was usually clear enough without filtering to remove the carbon which had no chemical effect on the titration. However, using larger samples

of other compounds, the detection of the end-point was often almost impossible. The carbon and paper-pulp could be filtered off together, after the reaction of the barium sulphate with E. D. T. A., on a sintered glass crucible but it was difficult to wash all the E. D. T. A. from the pulp and the end-point of the neutralisation before precipitation was still difficult to detect. Accordingly, the carbon was filtered off on a Pregl filter before the acidification of the solution.

During the first tests of the method, we found that it was unnecessary to digest the precipitate of barium sulphate, but further work on compounds which provided less than 1 mg of sulphur for the determination showed that sometimes high results were obtained. The digestion of the precipitate for 1 hour at 90–95° C gave excellent results for these low amounts of sulphur and did not affect the accuracy of the method when larger amounts were present.

Typical results using this procedure are given in Table I. The accuracy of the determination is that of the usual micro methods.

Table I

| Compound | Sample mg | % S found | % S present |
|---|---|---|---|
| Sulphonal | 4.463 | 27.85 | 28.09 |
| | 3.033 | 28.20 | |
| Sulphonal + *m*-Trifluoromethylbenzoic acid (3 ·5 mg) | 5.054 | 28.25 | 28.09 |
| | 2.457 | 27.89 | |
| *m*-Trifluorobenzene-*p*-toluene sulphonate | 7.304 | 10.16 | 10.12 |
| | 10.066 | 10.34 | |
| *N*-Tosyl-*m*-(ethylamino)benzotrifluoride | 6.444 | 9.29 | 9.33 |
| | 9.506 | 9.48 | |
| 8-Tosyloxy-6-trifluoromethylquinoline | 4.820 | 8.54 | 8.74 |
| | 6.864 | 8.78 | |
| Bis (*S*-benzyl isothiouronium)-*β*-trifluoromethylhepta-fluoroadipate | 5.478 | 9.70 | 9.52 |
| | 7.433 | 9.41 | |
| 3.4-Ditosyl-1.2.5.6-bis(1′-trifluoromethylidene)-*D*-mannitol | 5.478 | 9.42 | 9.44 |
| *N*-Tosyl-*m*-(ethylamino)benzotrifluoride + triphenyl phosphate (5 mg) | 8.286 | 9.28 | 9.33 |
| *N*-Tosyl-*m*-(ethylamino)benzotrifluoride + arsanilic acid (5 mg) | 5.347 | 9.53 | |
| Sulphonal + *m*-trifluoromethylbenzoic acid + triphenyl phosphate | 3.095 | 27.90 | 28.09 |
| | 5.225 | 27.84 | |
| Sulphonal + *m*-trifluoromethylbenzoic acid + arsanilic acid | 2.614 | 27.90 | 28.09 |
| | 5.797 | 28.21 | |

## Experimental

*Reagents:* 100 vol. M. A. R. Hydrogen Peroxide.

10% Aqueous solution of A. R. barium chloride.

Boric acid: Approximately 6.2 g A. R. boric acid in 250 ml of distilled water.

1 : 1 Solution of 0.88 ammonia in water.

0.02 *M* E. D. T. A.

0.01 *M* Magnesium chloride. Standardised against the E. D. T. A. adding paper pulp to the solution.

0.5% Solochrome Black indicator in ethanol. The solution was prepared daily.

Paper pulp: Filter paper cuttings were boiled with continual mechanical stirring for 20–30 hours.

*Procedure.* 3–10 mg of the compound, depending on the content of sulphur, were weighed into a small nickel cylinder which was placed in the cup of the bomb. Metallic sodium (approximately 70–100 mg) was added in small pellets, so that all the sodium lay inside the nickel cylinder. A copper washer, which had been prepared by heating to redness and immersing in ethanol, was placed in position, and the lid of the bomb was screwed down tightly. The bomb was placed in a furnace for 1 hour at 600° C.

The bomb was then removed from the furnace, allowed to cool, and opened. The nickel cylinder was removed from the bomb and the inner surfaces of the lid and cup of the bomb were rinsed with about 10 ml of distilled water, the washings being collected in a 100-ml wide-necked Erlenmeyer flask. The nickel cylinder was placed upright in the flask and filled with ethanol. This was allowed to stand for 10 minutes and then stirred with a narrow glass rod which was then rinsed and removed from the flask. When the effervescence had slowed down, drops of water were added at intervals to complete the destruction of the sodium.

2 ml of the hydrogen peroxide were added to the solution and the cylinder was turned on its side. If necessary, distilled water was added so that the cylinder was almost covered. The solution was then boiled gently for 5 minutes to ensure the oxidation of any nickel sulphide on the walls of the cylinder. The watch glass covering the flask was then removed and the excess of hydrogen peroxide was boiled off.

The solution was allowed to cool slightly and the cylinder was removed, using platinum-tipped forceps, and washed out quantitatively with distilled water. *The solution was then filtered through a No. 1 Pregl filter to remove the particles carbon, the filter was rinsed and the solution

was transferred quantitatively back to the original flask*. (The instructions from * to * were omitted when only a small amount of carbon from the fusion was present.)

The solution was neutralised with 2 *N* hydrochloric acid using 1 drop of a 0.2% solution of methyl red in 90% ethanol as indicator. If necessary, the solution was evaporated to 40–50 ml. 1 ml of 2 *N* hydrochloric acid and 5 ml of the boric acid solution were then added, and the solution was boiled gently for one minute to remove carbon dioxide. 1 ml of the barium chloride solution was added dropwise to the boiling solution with continual swirling and the solution was digested for 1 hour at 90 to 95° C. It was then allowed to stand overnight.

A small glass funnel was prepared for the filtration as follows. The stem of the funnel was closed with one finger and the funnel was three-quarters filled with water. A small Witt plate was placed in position in the neck of the funnel, care being taken that no air bubbles were trapped underneath. Filter paper pulp was added, the water was allowed to drain off and the pad was pressed down gently. More pulp, equal to about half the amount previously used, was added, the water was again allowed to drain and the pad gently pressed down and washed with water. If the pulp used is very finely divided, the final pad need not be more than 1 cm thick; it is important that a column of water fill the part of the funnel below the plate.

The solution was transferred to the filter in portions and the flask was rinsed with three 3–4 ml portions of water. The pad and precipitate were then washed with small portions of water (about 8 ml altogether) till the washings gave no turbidity with silver nitrate solution. The funnel was drained under gentle suction.

The pad and precipitate were transferred with platinum-tipped forceps back to the precipitation flask, the lower half of the pad being used to remove any precipitate adhering to the walls of the funnel, which were washed with water. 5 ml of 0.02 *M* E. D. T. A. were added, followed by approximately 3 ml of the ammonia solution; the flask was covered, boiled gently for 5 minutes and then cooled in running water.

Sufficient indicator was added to give a clear blue colour, and the solution was titrated with 0.01 *M* magnesium chloride, using magnetic stirring and titrating very slowly near the end-point, until the last traces of blue disappeared from the reddish-pink solution. The end-point was best seen under strong artificial lighting in an otherwise dark room, the latter proviso not being essential.

1 ml of 0.02 *M* E. D. T. A. $\equiv$ 0.6412 mg of sulphur.

One of us (A. M. G. M.) wishes to thank Messrs. B. D. H. Ltd., for the grant which enabled this work to be carried out.

## Summary

A method for the determination of sulphur in organic compounds containing fluorine is described. After decomposing the compound with sodium metal in the nickel bomb, sulphide is oxidised to sulphate and precipitated as barium sulphate. The latter is filtered off, dissolved in an excess of standard ammoniacal E. D. T. A., which is then back-titrated with a standard solution of magnesium chloride using Solochrome Black as indicator.

## Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung von Schwefel in fluorhältigen organischen Verbindungen wird beschrieben. Nach Zerstörung der Substanz mit metallischem Natrium in einer Nickelbombe wird das Sulfid zu Sulfat oxydiert und dieses mit Barium gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in überschüssiger ammoniakalischer Äthylendiamintetraessigsäure gelöst. Der Überschuß wird mit einer Standardlösung von Magnesiumchlorid gegen Solochrom-Schwarz als Indikator zurücktitriert.

## Résumé

Description d'une méthode de dosage du soufre dans les composés organiques fluorés. Après décomposition de la prise d'essai par le sodium métallique en bombe de nickel, le sulfure formé est transformé en sulfate par oxydation et précipité sous forme de sulfate de baryum. Celui-ci est séparé par filtration et dissous dans un excès d'acide éthylènediaminetétraacétique ammoniacal de titre connu que l'on dose en retour à l'aide d'une solution étalon de chlorure de magnésium en présence de noir Solochrome comme indicateur.


## References


[1] *R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark* and *A. M. G. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 283.

[2] *R. Belcher, A. M. G. Macdonald* and *A. J. Nutten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 104.

[3] *R. Belcher, D. Gibbons* and *T. S. West*, Chem. and Ind. **1954**, 127.

[4] *R. Belcher, A. J. Nutten* and *W. I. Stephen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 51.

[5] *J. Neudörffer*, Ann. chim. 8, 501 (1953).

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien, und aus dem Laboratorium Dr. A. Kofler, Innsbruck

# Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung der Mutterkornalkaloide*

Von

**J. Kolšek**

*(Eingelangt am 28. November 1955)*

Die zunehmende therapeutische Bedeutung einzelner Mutterkornalkaloide macht die Ausarbeitung von Methoden notwendig, die einerseits eine Trennung dieser Komponenten aus dem durch Extraktion aus der Droge erhaltenen Rohgemisch herbeiführen[1] und anderseits deren sicheren Nachweis ermöglichen. Da es an spezifischen chemischen Reaktionen für die einzelnen Alkaloide noch mangelt, ist vielfach auch der biologische Test herangezogen worden. In letzter Zeit setzt sich außerdem die chromatographische Trennungsmethode (sei es Säulen-, sei es Papierchromatographie) immer mehr durch, da sie neben der Trennung eines Gemisches auch die annähernd quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten ermöglicht.

Neben den genannten Methoden, die meist eine größere apparative Ausrüstung voraussetzen und verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nehmen, können mikroskopische Methoden sehr gute Dienste leisten, um so mehr als ökonomisches Arbeiten hier besonders am Platze ist. Eine neuerliche Bearbeitung dieser Stoffklasse mittels der Thermo-Mikromethoden[2] erscheint aus folgenden Gründen angebracht: Alle vorausgehende Arbeiten auf diesem Gebiet stammen aus einer Zeit, in der die Konstitution der Mutterkornalkaloide noch nicht mit voller Sicherheit geklärt war und noch Meinungsverschiedenheiten in bezug auf Nomenklatur und Einheitlichkeit dieser Stoffe herrschten. So wurden Ergotoxin und Ergotinin lange Zeit für einheitliche Stoffe gehalten. Nach den neueren Untersuchungen von *Stoll* und *Hofmann*[3] besteht

* Diese Mitteilung ist ein Teil der Dissertationsarbeit des Verfassers „Über analytische Probleme der Mutterkornalkaloide".

jedoch ersteres aus Mischkristallen von Ergocristin, Ergocornin und Ergokryptin, letzteres aus den Stereoisomeren dieser Komponenten, und zwar aus Ergocristinin, Ergocorninin und Ergokryptinin. Nach der heutigen Auffassung ist das paarweise Auftreten der Mutterkornalkaloide auf die Stereoisomerie von Lysergsäure und iso-Lysergsäure zurückzuführen[4,5]. Durch die Art der in der Seitenkette enthaltenen Aminosäuren ergibt sich noch eine weitere Einteilung, und zwar in die Ergotamin-, Ergotoxin- und Ergobasingruppe, so daß heute einschließlich der stereoisomeren Komponenten die Zahl der Mutterkornalkaloide zwölf erreicht. Die zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse über die Struktur der Mutterkornalkaloide von *A. L. Glenn*[6] enthält ein ausführliches Literaturverzeichnis.

Das Hauptziel der jetzigen Bearbeitung ist die Feststellung von physikalischen Konstanten der einzelnen Alkaloide dieser Gruppe, damit auch diese Stoffklasse in die *Kofler*sche Identifizierungstabelle[2] eingegliedert werden kann. Einige dieser Konstanten sind bereits in früheren Arbeiten[7–13] enthalten. Die neueren Untersuchungen beziehen sich auf die Ermittlung der eutektischen Temperaturen, Prüfung des Verhaltens beim Erwärmen in Paraffinöl und die Bestimmung der Brechungsexponenten an Kristallen, sei es an Lösungsmittel-Addukten, sei es an lösungsmittelfreien Kristallen. Letztere Konstanten mußten deshalb herangezogen werden, weil alle Mutterkornalkaloide unter Zersetzung schmelzen, so daß die Feststellung der Lichtbrechung der Schmelze unmöglich ist. Die Auswahl der zur Charakterisierung verwendeten Kristallreaktionen wurde nach der Leichtigkeit und Sicherheit der Herstellung geeigneter Kristalle getroffen.

Die in den folgenden Abschnitten enthaltenen Untersuchungsergebnisse betreffen sämtliche linksdrehenden Alkaloide, die in der Droge vorkommen, während von ihren rechtsdrehenden Isomeren einige derzeit nicht beschrieben werden können, weil sie bisher nicht zur Verfügung standen. Ihre Bearbeitung muß einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben. Zuletzt werden Lysergsäure und iso-Lysergsäure beschrieben, um auch diese beiden in enger Beziehung zu den Mutterkornalkaloiden stehenden Isomeren auf mikroskopischem Wege identifizieren zu können.

Die bisher im obigen Sinne erfaßten Alkaloide sowie die beiden Lysergsäuren sind in der Tabelle S. 1204 zusammengestellt, wobei die Reihung in üblicher Weise nach den ansteigenden Schmelzpunkten erfolgt ist.

## Ergotamingruppe

*Ergotamin.* Von den vielen Additionsverbindungen, die Ergotamin mit verschiedenen Lösungsmitteln zu bilden vermag und die bereits in früheren Arbeiten von *A. Kofler*[7] eingehend beschrieben worden sind,

ist die Verbindung mit Aceton und Wasser die bezeichnendste. Die Kristallisation gelingt am besten in der Weise, daß man zunächst eine kleine Menge der Ergotaminbase auf dem Objektträger in einigen Tropfen Äthanol zur Lösung bringt und das Lösungsmittel verdunsten läßt, wobei eine glasige Masse zurückbleibt. Der Rückstand wird mit einem Deckglas bedeckt und dann in den Raum zwischen Objektträger und Deckglas mit Hilfe einer Kapillare zuerst Aceton und dann ein Tropfen dest. Wasser eingebracht. Um die Kristallisation zu beschleunigen, wird das Deckglas einige Male hin und her verschoben. Dabei entstehen rechteckige Kristalle, die aus 1 Mol Ergotamin, 2 Mol Aceton und 2 Mol Wasser zusammengesetzt sind *(Stoll*[14]*)*.

Beim Erhitzen auf dem Mikroheiztisch[7] verliert dieses Addukt ab etwa 60° das Lösungsmittel, wobei die Doppelbrechung verlorengeht. Das Zerfließen der Kristalle tritt erst bei 172 bis 174° ein, wobei Zersetzung erfolgt, die an der Braunfärbung und Blasenbildung zu erkennen ist. Beim Erwärmen im Paraffinöl entweicht das Lösungsmittel bei gleichzeitigem Verlust der Doppelbrechung erst ab 75°. Ab 110° bilden sich an den Rändern der ursprünglichen Kristalle zahlreiche Nadeln, die offenbar ein Addukt des Ergotamins mit Paraffinöl darstellen. Dieser Addukt verflüssigt sich bei 197 bis 200°, wobei ebenfalls Bräunung und Entwicklung von Gasblasen eintritt.

Es sei darauf hingewiesen, daß die oben zum Zwecke der Herstellung geeigneter Kristalle beschriebene Arbeitsweise, das ist das Behandeln des glasigen Rückstandes nach vorausgegangener Lösung in einem das betreffende Alkaloid gut lösenden Lösungsmittel mit einem anderen, weniger gut lösenden, sowie das anschließende Hin- und Herbewegen des Deckglases, im allgemeinen bei allen weiter unten behandelten Alkaloiden verwendet wurde. Bei Verdunstenlassen des primären Lösungsmittels ist es ratsam, die Präparate auf eine vorgewärmte Lochplatte zu legen, um das Zerfließen der Lösung hintanzuhalten.

Bezüglich des Erhitzens der Proben in Paraffinöl soll betont werden, daß das störende Beschlagen der Deckplatte mit feinsten Paraffinöltropfen dadurch umgangen werden kann, daß man die Unterseite der Deckplatte von vornherein mit Paraffinöl so bestreicht, daß ein gleichmäßiger Paraffinölfilm entsteht.

Entsprechend der Höhe des Schmelzpunktes sind für die Bestimmung der eutektischen Temperatur Benzanilid und Salophen vorgesehen[2]. In beiden Fällen findet beim Erhitzen auf dem Heiztisch bei 60° der schon oben beschriebene Lösungsmittelverlust der Ergotaminkristalle statt, wobei sich die Kristalle dann deutlich von der jeweils beigemischten Komponente unterscheiden. Die bei 135° eintretende Tropfenbildung wird als eutektischer Schmelzpunkt zwischen Ergotamin und Benzanilid betrachtet. In ähnlicher Weise beträgt die eutektische Temperatur des Ergotamin-Salophen-Gemisches 158°.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten des beschriebenen Adduktes mit Hilfe der Immersionsmethode führte in diesem Falle nicht zum Ziel, da die Kristalle in den Einbettungsflüssigkeiten (*o*-Toluidin und Anilin)[2] löslich sind.

Ergotamin vermag auch mit Wasser allein eine Verbindung zu bilden, die beim Versetzen der Acetonlösung des Ergotamins mit der gleichen Menge Wasser nach einiger Zeit in Form von perlmutterglänzenden, meist trapezförmigen Kristallen ausfällt[7]. Das Ergotamin-Wasser-Addukt entsteht auch, wenn man das oben beschriebene Ergotamin-Aceton-Wasser-Addukt nach Wasserzusatz auf etwa 70° erhitzt, wobei eine Umlagerung der ursprünglichen Kristalle zu strahligen Aggregaten vor sich geht.

*Ergotaminin*, das rechtsdrehende Isomere von Ergotamin, vermag, soweit bisher bekannt ist, mit den üblichen Lösungsmitteln, in denen es schwer löslich ist, keine Addukte zu bilden. Zur Herstellung gut ausgebildeter Kristalle wird eine kleine Substanzmenge auf dem Objektträger in einem Tropfen Pyridin gelöst, die Lösung mit einem Deckglas bedeckt und von der Seite her in den Raum zwischen Objektträger und Deckglas je ein Tropfen Methanol und Wasser zugesetzt. Dabei entstehen nach einiger Zeit kleine, dreieckige Kristalle, meist mit bogenartiger Basis. Besonders schöne Kristalle werden gebildet, wenn der Versuch im Proberöhrchen vorgenommen wird.

Ergotaminin verliert beim Erhitzen erst bei etwa 240° die Doppelbrechung und beginnt sich bei 242° zu verflüssigen. Die letzten Kristallreste verschwinden bei 250°; infolge der hohen Viskosität kommt es mehr zur Kuppen- als zur Tropfenbildung. Beim Erhitzen in Paraffinöl läßt sich hingegen, offenbar wegen geringer Löslichkeit, deutliche Tropfenbildung, und zwar schon bei 234 bis 235°, beobachten. Die Zersetzung ist auch hier an der Braunfärbung deutlich zu erkennen.

Als Mischsubstanzen für das eutektische Schmelzen kommen Dicyandiamid, Salophen und Phenolphthalein in Betracht. Die eutektischen Temperaturen liegen in der Reihenfolge der aufgezählten Testsubstanzen bei 200°, 185° und 218°. In allen drei Fällen verfärbt sich die Schmelze braun.

Die Bestimmung der Brechungsindizes der Ergotamininkristalle[7] kann bei raschem Arbeiten trotz geringer Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten durchgeführt werden. $\alpha'$ wurde wenig höher als 1,59 (Anilin) gefunden, $\gamma'$ in der Richtung Symmetrale der Dreiecke beträgt 1.66 ($\alpha$-Bromnaphthalin).

Das ursprünglich als einheitliche Substanz aufgefaßte *Sensibamin*[15] wurde von *Stoll*[16] als eine Additionsverbindung zwischen Ergotamin und Ergotaminin erkannt. Dieses Addukt kann aus Chloroform oder Dichloräthylen ohne Spaltung in Form sechseckiger Kristalle mit schwacher

Doppelbrechung erhalten werden. In gleicher Kristallform fällt es aus, wenn Ergotamin und Ergotaminin in annähernd gleichem Verhältnis in Chloroform gelöst werden.

Beim Erhitzen bleibt die Doppelbrechung trotz Zerspringens und Hüpfens der Kristalle bis zum Schmelzen, das verhältnismäßig scharf bei 177 bis 178° eintritt, erhalten. Die Schmelztropfen verfärben sich gelb bis bräunlich. Beim Erhitzen in Paraffinöl wird der gleiche Schmelzpunkt erhalten.

Die eutektischen Temperaturen mit Benzanilid und Salophen liegen bei 135° und 157°.

Wegen der Löslichkeit der Sensibaminkristalle in den zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten konnte für $\alpha'$ in der Längsrichtung die Lichtbrechung zwischen 1,57 (o-Toluidin) und 1,59 (Anilin) nur annähernd bestimmt werden.

Sensibamin wird durch eine Reihe organischer Lösungsmittel, wie Aceton, Äthanol, Methanol und Pyridin in seine Komponenten zerlegt. Aus einer Acetonlösung scheidet sich beim Behandeln mit Wasser das oben beschriebene Ergotamin-Aceton-Wasser-Addukt aus; daneben scheidet sich Ergotaminin in zahlreichen kleinen dreieckigen Kristallen ab. Größere Ergotamininkristalle werden durch Lösen von Sensibamin in Pyridin und nachfolgender Behandlung mit Methanol und Wasser, wie bereits bei Ergotaminin beschrieben, erhalten, wobei das Ergotamin in Lösung bleibt.

*Ergosin* unterscheidet sich von den anderen Mutterkornalkaloiden durch seine geringe Kristallisationsfreudigkeit, wobei besonders die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr gering ist. Am Objektträger muß der glasige Rückstand nach Chloroform mit einigen Körnern der Ursubstanz unter Verreiben geimpft werden, um das Vorhandensein der nötigen Keime zu gewährleisten. Nach dem Auflegen eines Deckglases läßt man noch während das Präparat auf der warmen Lochplatte liegt Äthylacetat zufließen. In einiger Zeit fallen rechteckige und stengelige Kristalle aus.

Beim Erhitzen bleibt Ergosin bis etwa 190° unverändert, zwischen 190° und 200° tritt Verlust der Doppelbrechung und Zersetzung unter Schwärzung ein. Die Begrenzung der ursprünglichen Kristalle bleibt nahezu vollkommen erhalten, ein Zerfließen zu Tropfen kann nicht beobachtet werden. Erwärmt man hingegen in Paraffinöl, findet unter geringem Entweichen von Blasen ab 205° ein deutliches Zerfließen zu Tropfen zwischen 208 bis 210° statt.

Eutektische Temperaturen werden mit Salophen bei 174°, mit Dicyandiamid bei etwa 195° erhalten. Die entstehenden Schmelztropfen verfärben sich braun.

Die Brechungsexponenten können wegen Löslichkeit in den Indexflüssigkeiten nicht bestimmt werden. Als besonderes Kennzeichen sei

auf das Verhalten im Konoskop hingewiesen. Die bei der Kristallisation erhaltenen rechteckigen Kristalle mit düster bräunlicher Interferenzfarbe zeigen den Austritt der ersten Mittellinie bei sehr kleinem Achsenwinkel. Die starke Dispersion $\varrho > v$ bedingt die anomale Interferenzfarbe der Kristalle[8].

*Ergosinin* soll erst später untersucht werden.

## Ergotoxingruppe

*Ergocristin* war die erste Komponente, die aus dem lange Zeit als einheitlich geltenden Ergotoxin isoliert[17] und schon von *A. Kofler* kristalloptisch untersucht wurde[9]. Ergocristin kristallisiert aus einigen organischen Lösungsmitteln ohne Bindung des Lösungsmittels aus; dagegen sind mit Benzol und Aceton Addukte bekannt. Letztere bilden sich, wenn man dem Chloroformrückstand Aceton zusetzt, in Form von Stengeln und Prismen, teils auch zu Rosetten gruppiert.

Die Additionsverbindung von Ergocristin und Benzol, die von *A. Kofler*[9] kristalloptisch untersucht und als charakteristisch beschrieben wurde, konnte mit dem vorliegenden Ergocristinpräparat trotz gleicher Arbeitsweise nicht erhalten werden. Eine gesättigte Benzollösung konnte auch durch Impfen mit dem seinerzeit von *A. Stoll* erhaltenen Ergotoxinpräparat nicht zur Bildung des erwähnten Adduktes angeregt werden. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß das neue, ebenfalls von der Firma Sandoz stammende Präparat mit dem damals bearbeiteten nicht vollkommen identisch ist.

Ergocristin bleibt beim Erhitzen bis zum Schmelzen unverändert und zerfließt zwischen 156° und 160° zu braunen Tropfen. In Paraffinöl entweichen ab 135° einzelne Bläschen, die Doppelbrechung bleibt bestehen, bis zwischen 140° und 150° die ursprünglichen Kristalle zu Tropfen zerfließen. Zur gleichen Zeit findet stellenweise eine Umlagerung statt, wobei neue, zu Büscheln gruppierte Nadeln entstehen, deren Schmelzpunkt bei 180 bis 183° liegt. Das Entstehen dieser Nadeln könnte als Bildung der lösungsmittelfreien Substanz betrachtet werden.

Das Eutektikum mit Phenacetin schmilzt bei 110°, dasjenige mit Benzanilid etwas träg bei 123°.

Beim Aceton-Addukt läßt sich wegen der Löslichkeit nur $\gamma'$ in der Längsrichtung mit wenig höher als 1,66 ($\alpha$-Bromnaphthalin) annähernd angeben.

*Ergocristinin*, das rechtsdrehende Isomere von Ergocristin, ist wieder durch die Fähigkeit ausgezeichnet, mit vielen organischen Lösungsmitteln Additionsverbindungen zu bilden. Dabei werden aber fast immer auch lösungsmittelfreie Kristalle neben den Lösungsmitteladdukten erhalten. Durch Einwirken von Benzol auf den Chloroformrückstand

erhält man Kristalle in Form von Prismen, Spindeln und Nadeln, oft zu Büscheln gruppiert. Besonders gut gelingt die Kristallisation mit Methanol, wobei sofort stengelartige Kristalle ausfallen. Diese Reaktion ist noch empfindlicher als die oben beschriebene mit Benzol. In ähnlicher Weise liefert auch Äthanol große Stengel, Nadeln und Rosetten.

Auf dem Mikroschmelzpunktsapparat zeigt sich zwischen etwa 190° und 200° an einzelnen Stellen ein Trübwerden der Kristalle. Bei 220 bis 223° geht die Substanz in eine braune, zähe Schmelze über, wobei die kleinen Kristalle keine Tropfen bilden. Beim Erhitzen in Paraffinöl bleiben die Kristalle fast unverändert und schmelzen bei 220 bis 221° zu braunen Tropfen.

Die eutektische Temperatur des Ergocristinin-Dicyandiamid-Gemisches beträgt 197°. Mit Salophen gemischt beginnt Ergocristinin bei 182° zu zerfließen, in beiden Fällen sind die Schmelztropfen braun.

An den lösungsmittelfreien glänzenden Spindeln aus Benzol läßt sich trotz der Löslichkeit erkennen, daß $\alpha'$ in der Längsrichtung etwas unter 1,59 (Anilin) liegt, $\gamma'$ (quer) ist etwas höher als 1,66 ($\alpha$-Bromnaphthalin).

*Ergocornin*, das zweite Mutterkornalkaloid der Ergotoxingruppe[17] ist jetzt erstmalig am Mikroheiztisch untersucht worden. Es ist in Chloroform und Aceton gut löslich, schlecht in Methanol. Beim Einwirken von Methanol oder Äthanol auf den Aceton- oder Chloroformrückstand bilden sich nach einigen Minuten kleine, körnige Kristalle, daneben auch Rechtecke, Linsen, Keile und Drusen. Die Bildung größerer Kristalle erfolgt meistens nur am Rande des Deckglases. Bei größeren, linsenförmigen Kristallen ist das Auftreten einer zwischen gekreuzten Nicols kenntlichen Felderteilung auffallend.

Beim Erhitzen tritt ab etwa 120° stellenweise leichte Trübung auf. Ab 174° beginnen die Kristalle sehr träg zu zerfließen, erst bei 185° sind sie zu braunen Tropfen geschmolzen. Eine Erklärung für dieses träge Schmelzen ergibt sich beim Erwärmen in Paraffinöl. Hier setzt die stellenweise eintretende Trübung schon bei 80° ein, ab 120° beginnen einzelne Bläschen zu entweichen. Ab 165° kristallisieren stellenweise aus der bereits vorhandenen Schmelze größere Prismen. Bei 174° schmilzt der Rest der Ursubstanz ziemlich scharf zu Tropfen, die neugebildeten Kristalle dagegen zerfließen erst bei 185 bis 187°. Die eutektischen Temperaturen mit Benzanilid und Salophen liegen bei 132° und 162°, das Zerfließen erfolgt träg.

*Ergocorninin*, das Stereoisomere von Ergocornin, wird später untersucht.

*Ergokryptin*, das dritte aus Ergotoxin isolierte Alkaloid, wird hier hinsichtlich der Thermomikromethoden erstmalig behandelt. Es ist in Chloroform gut löslich, mäßig in Aceton und Methanol. Aceton, auf den Rückstand aus Chloroform gebracht, veranlaßt die Bildung schöner

Quadrate, Sechsecke und kleiner Prismen. Besonders gut gelingt die Kristallisation mit Benzol, wobei Kristalle in Form gerade abgeschnittener Prismen ausfallen, daneben auch Dreiecke, Spindeln und Körner. Diese Reaktion ist insofern von Interesse, als *Ergotoxin* nach Behandeln mit Benzol Kristalle liefert, die in kristallographischer und kristalloptischer Beziehung mit dem jetzt erhaltenen Ergokryptin-Benzol-Addukt identisch sind und seinerzeit von *A. Kofler*[9] beschrieben und abgebildet wurden. Danach scheint der Hauptträger dieser Reaktion das im Ergotoxin auftretende Ergokryptin zu sein, da die beiden anderen Ergotoxinkomponenten, nämlich Ergocristin und Ergocornin bezüglich der Kristallisation aus Benzol nicht ansprechen.

Auf dem Mikroschmelzpunktsapparat kann man ab etwa 180° das Trübwerden einiger Kristalle beobachten. Die Doppelbrechung bleibt bis zum Schmelzpunkt, der bei 213 bis 214° liegt, erhalten. Der Schmelzpunkt ist hier relativ scharf, die beim Zerfließen gebildeten Tropfen werden braun. Beim Erhitzen in Paraffinöl tritt das Schmelzen bei 208 bis 210° ein. Die eutektischen Temperaturen mit Salophen und Dicyandiamid betragen 175° und 187°.

*Ergokryptinin* wird später bearbeitet.

## Ergobasingruppe

Die Alkaloide dieser Gruppe sind zum Unterschied zu den Alkaloiden der Ergotamin- und Ergotoxingruppe in Wasser gut, in Chloroform hingegen schwer löslich.

*Ergobasin* (Ergometrin) wurde im Jahre 1935 zum erstenmal isoliert[19,20] und von *A. Kofler*[9] mikroskopisch untersucht. Auch dieses Alkaloid zeigt die Eigenschaft, mit Lösungsmitteln in hohem Maße Addukte zu bilden. *Grant* und *Smith*[20] halten das Alkaloid für dimorph, da zwei verschiedene Schmelzpunkte auftreten, und zwar einer bei etwa 160°, der andere oberhalb 200°. Nach *Kofler*[9] handelt es sich bei der höher schmelzenden Substanz um lösungsmittelfreie Kristalle. Da an Präparaten verschiedener Herkunft immer wieder entweder der tiefere (Sandoz) oder der höhere Schmelzpunkt (Smith) gefunden wird, muß Ergobasin zum Zweck der mikroskopischen Identifizierung an zwei Stellen geführt werden. Die tiefer schmelzende Substanz wird als Form II, die höher schmelzende als Form I bezeichnet.

Zur Kristallisation am Objektträger wird der Rückstand einer Äthanollösung verwendet. Dabei bilden sich mit Aceton lange Spieße, die beim Erhitzen ab 120° unter Trübung Bläschen entwickeln und bei 158 bis 162° schmelzen. Dieses Resultat ist unabhängig von dem Schmelzpunkt der Ausgangssubstanz. Der Äthanolrückstand liefert mit Chloroform reichlich feine Nadeln, die ebenfalls bei 158 bis 162° schmelzen. Auch

die mit Hilfe von Äthylacetat hergestellten stengeligen und rhomboiden Kristalle sowie die mit Äthanol durch Einwirken auf einen Methanolrückstand erzeugten fünfeckigen Kristalle haben einen Schmelzpunkt zwischen 158° und 162°.

Die in gleicher Weise mit Benzol hergestellten nadelförmigen Kristalle zeigen insofern ein anderes Verhalten, als beim Erhitzen auf etwa 160° zwar der größte Teil der ursprünglichen Kristalle schmilzt, jedoch dabei einzelne Nadeln in der Schmelze übrigbleiben, die erst gegen 190° ihre Doppelbrechung verlieren. Dieses Verhalten wird auch gefunden, wenn die Ausgangssubstanz den tieferen Schmelzpunkt besaß.

*Form I* (Smith) lag in schönen, stengeligen Kristallen vor, die in Methanol gut, in Äthanol nur schwer löslich waren.

Beim Erhitzen bleiben die Kristalle fast unverändert und zerfließen zwischen 195° und 200° zu braunen Tropfen. Beim Erhitzen in Paraffinöl zeigen die Kristalle ohne vorausgegangener Änderung einen höheren Schmelzpunkt zwischen 202° und 206°. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf den Luftabschluß zurückzuführen.

Die eutektische Temperatur dieser Form im Gemisch mit Salophen beträgt 161°, die mit Dicyandiamid 175°, der Schmelzvorgang ist in beiden Fällen träg.

*Form II* (Sandoz) lag in Form rechteckiger Kristalle vor, die in Methanol und Äthanol gut, in Chloroform schlecht löslich waren. Beim Erhitzen zeigt sich ab 130° die Entwicklung einzelner Bläschen unter teilweiser Umlagerung zu strahlartigen Aggregaten. Das Zerfließen zu braunen Tropfen zwischen 158° und 162° erfolgt wieder unter Blasenbildung. Beim Erhitzen in Paraffinöl tritt die Blasenbildung und stellenweise strahlenförmige Umlagerung ebenfalls bei 130°, das Schmelzen bei 158 bis 160° ein.

Mit den hier zu verwendenden Testsubstanzen Phenacetin und Benzanilid betragen die eutektischen Temperaturen 128° und 135°.

*Ergobasinin* (Ergometrinin) kristallisiert gut aus Chloroform, Benzol und Aceton. Der Äthanolrückstand liefert bei Behandeln mit Chloroform rechteckige und sechseckige Blättchen, die sich von in gleicher Weise hergestellten Ergobasinkristallen deutlich unterscheiden. Aus Aceton fällt Ergobasinin in Form sechseckiger Stengel und rechteckiger Blättchen an, die ebenfalls von den Ergobasinkristallen gut auseinanderzuhalten sind, was die Unterscheidung ermöglicht. Auch die aus Benzol erhaltenen Kristalle, die die Form kleiner Rechtecke, Sechsecke und Rhomboide besitzen, können von denjenigen, die unter gleichen Bedingungen Ergobasin liefert, bereits morphologisch gut unterschieden werden.

Beim Erhitzen verfärben sich die Kristalle ab 175° leicht gelb und schmelzen bei 187 bis 191° zu braunen Tropfen. Der Paraffinölversuch zeigt keinen Unterschied.

Das Eutektikum mit Dicyandiamid schmilzt träg bei 167°, dasjenige mit Salophen etwas träg bei 158°.

Anschließend an die Untersuchung der Mutterkornalkaloide wurden die beiden Grundbausteine dieser Stoffe, das sind d-Lysergsäure und iso-Lysergsäure auf dem Mikroheiztisch untersucht.

*d-Lysergsäure* ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Pyridin, schwer löslich. Zur Umkristallisation wird am besten Wasser verwendet. Beim Verdunsten eines Tropfens der wäßrigen Lösung auf dem Objektträger (ohne Deckglas) entstehen sechseckige Blättchen, Stäbchen und kleine Rechtecke, die kristallwasserhaltig sind[22].

Ähnlich wie beim Ergosin kann bei d-Lysergsäure beim Erhitzen kein Schmelzen zu Tropfen beobachtet werden. Zwischen 190° und 200° geht allmählich die Doppelbrechung verloren, wobei sich die Substanz bräunt und schließlich verkohlt, ohne zu zerfließen. Beim Erhitzen in Paraffinöl zerspringen die Kristalle bei etwa 100°, ab 165° werden sie trüb und undurchsichtig, zwischen 190° und 210° geht unter gleichzeitiger Schwärzung und Entwicklung einzelner Blasen die Doppelbrechung verloren. Eine Verflüssigung findet auch hier nicht statt.

Das Eutektikum mit Dicyandiamid schmilzt unter Bräunung träg bei 198°, mit Salophen sehr träg bei 182°.

Als besondere Kennzeichen können auch Brechungsexponenten herangezogen werden. An den beschriebenen sechseckigen Blättchen wurde $\alpha'$ in der Längsrichtung zwischen 1,59 (Anilin) und 1,62 (Jodbenzol) und $\gamma'$ in der Querrichtung etwa gleich 1,66 ($\alpha$-Monobromnaphthalin) gefunden. Bei den rechteckigen Kristallen liegt $\gamma'$ wenig unter 1,74 (Methylenjodid).

*iso-Lysergsäure* verhält sich bezüglich der Löslichkeit ähnlich wie d-Lysergsäure. Beim Verdunsten einer wäßrigen Lösung am Objektträger bildet sich das Hydrat in Form von Stengeln und rhomboidischen Prismen.

Auch die Vorgänge beim Erhitzen sind denen der d-Lysergsäure analog. Ab etwa 80° beobachtet man ein Hüpfen und Zerspringen der Kristalle mit teilweiser Trübung. Bei 200 bis 220° erfolgt der Verlust der Doppelbrechung unter vollständiger Schwärzung, wobei wiederum kein Zerfließen eintritt. Beim Erwärmen in Paraffinöl tritt bei etwa 130° eine rege Blasenentwicklung ein, teilweise auch eine körnige Umlagerung. Zum Unterschied von d-Lysergsäure bilden sich ab 200° einzelne Schmelztropfen, zwischen 210 bis 220° zerfließt auch der Rest der Substanz zu schwarzer Schmelze.

Ein Dicyandiamid-iso-Lysergsäure-Gemisch schmilzt relativ scharf bei 183°. Wird zu iso-Lysergsäure Salophen zugemischt, so setzt das Schmelzen bei 175° ein.

Als charakteristische Konstanten lassen sich auch hier die Brechungsexponenten der Kristalle verwerten. An flach liegenden Stengeln wurde $\alpha'$ in der Längsrichtung wenig über 1,53 (Chlorbenzol) und $\gamma'$ in der Querrichtung wenig über 1,74 (Methylenjodid) gefunden.

Auch an dieser Stelle möge Frau Dr. *A. Kofler* der herzlichste Dank zum Ausdruck gebracht werden, da sie die Leitung dieser Arbeit in freundlichster Weise übernommen hat, mit nutzvollen Ratschlägen zur Seite stand und die zur Veröffentlichung bestimmte Darstellung in kritischer Weise überprüfte.

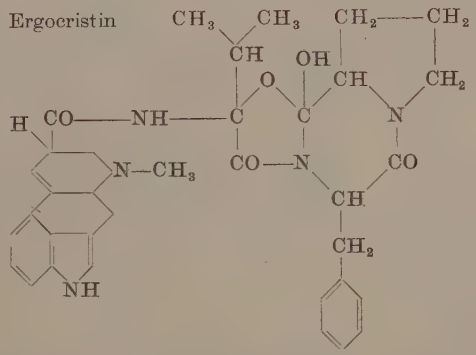
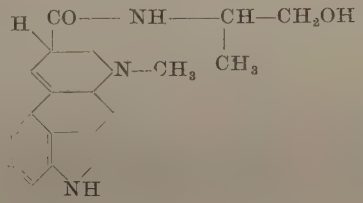
## Zusammenfassung

Die mikroskopische Untersuchung der Mutterkornalkaloide auf dem Mikroheiztisch wurde mit dem Ziel durchgeführt, physikalische Konstanten zu erhalten, die eine Einreihung dieser Stoffklasse in die *Kofler*sche Identifizierungstabelle ermöglichen. Da alle Mutterkornalkaloide unter Zersetzung schmelzen, wurde die Lichtbrechungsbestimmung der Schmelze durch geeignete Kristallisationsreaktionen ersetzt und teilweise die Brechungsindizes der Kristalle herangezogen. Außer einigen bisher mikroskopisch noch nicht untersuchten Alkaloiden wurden auch Lysergsäure und iso-Lysergsäure behandelt.

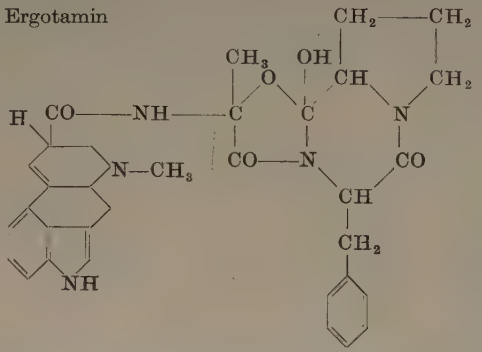
*Abkürzungen in der Tabelle*

| | | | |
|---|---|---|---|
| A. E. | Achsenebene | Meth. | Methylalkohol |
| Aggr. | Aggregat | m. | mit |
| Alk. | Alkohol | obg. | obiger |
| A. W. | Achsenwinkel | Objekttr. | Objektträger |
| Blg. | Bildung | Paraf. | Paraffinöl |
| Bls. | Blasen | reichl. | reichlich |
| Blttch. | Blättchen | Rückst. | Rückstand |
| Braunfg. | Braunfärbung | s. | siehe |
| Chlorof. | Chloroform | schmz. | schmelzen, Schmelze |
| d. | der, die, das | Schwärzg. | Schwärzung |
| Deckgl. | Deckglas | s. d. | siehe dort |
| ders. | derselbe | stellenw. | stellenweise |
| Doppelbr. | Doppelbrechung | strahl. | strahlenartig |
| einz. | einzelne | teilw. | teilweise |
| erw. | erwärmen | Umlag. | Umlagerung |
| erweich. | erweichen | u. | und |
| F. | Schmelzpunkt | Verl. | Verlust |
| Indexfl. | Indexflüssigkeit | Verflüss. | Verflüssigung |
| kl. | klein | wäßr. | wäßrig |
| Krist. | Kristall | zerf. | zerfallen |
| lsl. | löslich | Zers. | Zersetzung |
| Lsg. | Lösung | zw. | zwischen |

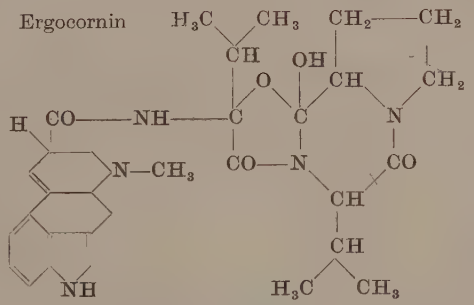
Tabelle

| F. | Substanz | Eutekt. Temp. Phenacetin | Eutekt. Temp. Benzanilid | Besondere Kennzeichen |
|---|---|---|---|---|
| 156–160 | Ergocristin  | 110 | 123 tr. | F. m. Zers. Schmz. gelb. In Paraf. ab 153° einz. Bls. u. träges Zerfließen zw. 140 bis 150°, dabei stellenw. neue Krist. m. F. 180—183°. Lsg.-Rückst. aus Chlorof. + Aceton: schöne Stengel, Prismen, Rosetten. Aceton-Addukt $\gamma$ längs, $\sim$ 1,66 |
| 158–162 | Ergobasin (Ergometrin) Form II  | 128 | 135 | Ab 130° Bls., teilw. strahl. Umlag. Schmz. braun. In Paraf. gleich. Verhalten. Lsg.-Rückst. aus Alk. + Aceton: lange Spieße, bei Erw. ab 120° Bls., F. 158 bis 162. Ders. Rückst. + Benzol: lange Nadeln m. obg. F., einz. Nadeln bis 190° (s. Form I, F. 190—200). Ders. Rückstand + Chlorof.: reichl. kleine Nadeln m. obg. F. |

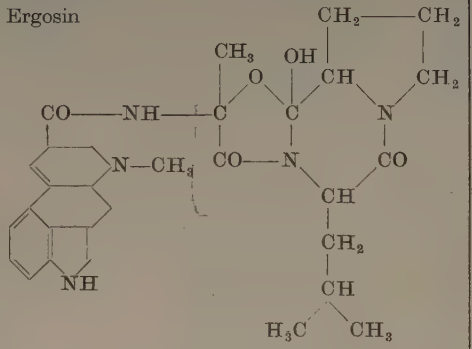
*(Fortsetzung der Tabelle)*

| F. | Substanz | Eutekt. Temp. | | Besondere Kennzeichen |
|---|---|---|---|---|
| | | Benzanilid | Salophen | |
| 172–174 | Ergotamin  | 135 | 158 | Ab 60—65° Bls. u. Verl. d. Doppelbr. Verflüss. bei 172—174° m. Braunfg. und Bls. In Paraf. ab 75° starke Bls.-Blg. u. Verl. d. Doppelbr. Ab 105° Blg. eines Adduktes m. Paraf. in feinen Nadeln m. F. 197—200° unter Bräunung. Acetonlsg. + $H_2O$ (an d. Rand d. Deckgl.): rechteckige Prismen u. gestreckte Sechsecke, in Indexfl. lsl. Dieses Aceton-Wasser-Addukt in $H_2O$ auf 70° erw., lagert sich zu strahl. Aggr. um (Hydratblg.) |
| 177–178 | Sensibamin (Ergotamin + Ergotaminin) Formeln s. d. | 135 | 157 | Ab 45° Hüpfen d. Krist. Schmz. gelb. In Paraf. ebenso. Aus Chlorof. Blttch. m. geringer Doppelbr., $\alpha'$ längs zw. 1,57 u. 1,59. Sensibamin zerf. in wäßr. Aceton in Ergotaminprismen u. Ergotaminin (kl. Dreiecke) s. d. |

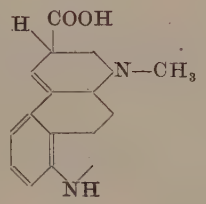
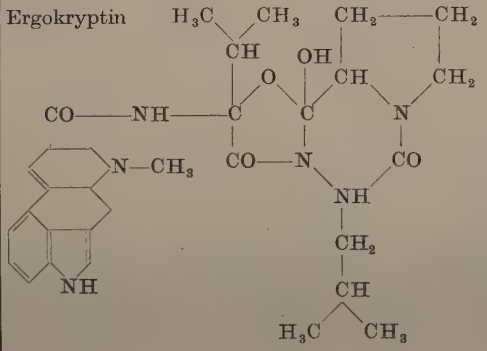
*(Fortsetzung der Tabelle)*

| F. | Substanz | Eutekt. Temp. Benzanilid | Eutekt. Temp. Salophen | Besondere Kennzeichen |
|---|---|---|---|---|
| 174–185 | Ergocornin  | 132 tr. | 162 tr. | Ab 120° stellenw. Trübg., schmz. träg. zu braunen Tropfen. In Paraf. ab 120° stellenw. einz. Bls., ab 165° stellenw. neue Prismen, Ursub. schmz. 174° neue Krist. 185–187°. Lsg.-Rückst. aus Chlorof. oder Aceton + Alk. oder Meth. körnige Krist. in Vierecken, Linsen, Keilen u. Drusen |
| | | Salophen | Dyciandiamid | |
| 187–191 | Ergobasinin (Ergometrinin) Formel s. Ergobasin | 158 tr. | 167 tr. | Schmz. zäh u. dunkelbraun. Lsg.-Rückst. aus Alk. + Benzol: kl. Rechtecke, Sechsecke u. Rhomboide m. obg. F. Ders. Rückst. + Aceton: sechsseitige Blttch. Ders. Rückst. + Chlorof.: sofort Rechtecke u. Sechsecke |

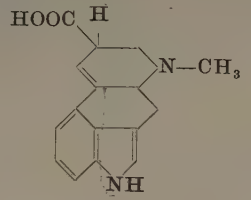
*(Fortsetzung der Tabelle)*

| F. | Substanz | Eutekt. Temp. | | Besondere Merkmale |
|---|---|---|---|---|
| | | Solophen | Dyciandiamid | |
| 190–200 Zers. u. Schwärzung | Ergosin  | 174 | 195 tr. | Bei 190—200° Verl. d. Doppelbr. m. Schwärzung ohne Zerfließen. In Paraf. ab 205° Bls., zerfließt bei 208—210° zu braunen Tropfen. Lsg.-Rückst. (m. Ursub. geimpft) + Äthylacetat (warme Unterlage!): nach einiger Zeit Rechtecke u. Stengel. A. E. längs, A. W. sehr kl. Disp. $\varrho > v$ |
| 195–200 | Ergobasin (Ergometrin) Form I Formel s. Form II, F. 158—162° | 161 tr. | 175 tr. | Schmz. braun. Lsg.-Rückst. aus Alk. + Aceton: lange Spieße, bei Erw. ab 120° Bls. u. F. 158—162°. Ders. Rückst. + Benzol: lange Nadeln m. F. 158—162°, einz. Nadeln bis 190°. Ders. Rückst. + Chlorof.: reichl. feine Nadeln m. F. 158—162° |

*(Fortsetzung der Tabelle)*

| F. | Substanz | Eutekt. Temp. Salophen | Eutekt. Temp. Dicyandiamid | Besondere Kennzeichen |
|---|---|---|---|---|
| 190–210 | d-Lysergsäure  | —182— | —198— | Verl. d. Doppelbr. bei 190—200° unter Schwärzg. ohne Zerfließen. In Paraf. ab 100° Zerspringen, ab 165° Trübg. bis undurchsichtig, bei 190—200° Schwärzg. ohne Zerfließen. Bei Verdunsten wäßr. Lsg. am Objekttr. (ohne Deckgl.): Sechsecke, Stäbchen u. kl. Rechtecke. In Sechsecken $\alpha'$ längs 1,59 bis 1,62, $\gamma'$ etwa 1,66. In Rechtecken $\gamma'$ quer wenig unter 1,74 |
| 213–214 | Ergokryptin  | 751 | —187— | Ab 180° stellenw. Trübg. Schmz. braun. In Paraf. Zerfließen bei 208—210°. Lsg.-Rückst. aus Chlorof. + Benzol: rechteckige Prismen, einz. Bltch. u. Körner. Ders. Rückst. + Aceton: schöne Quadrate, Sechsecke und kl. Prismen |

*(Fortsetzung der Tabelle)*

| F. | Substanz | Eutekt. Temp. Salophen | Eutekt. Temp. Dicyandiamid | Besondere Kennzeichen |
|---|---|---|---|---|
| 200–220 | iso-Lysergsäure   | 175 | 183 | Ab 80° Hüpfen u. Zerspringen d. Krist. Teilw. Trübg. Ab 200—220° Verl. d. Doppelbr. u. Schwärzg. ohne Zerfließen. In Paraf. ab 130° viele Bls. teilw. körnige Umlag. Ab 200° Bls. u. langsames Zerfließen zu schwarzer Schmz. Aus wäßr. Lsg. am Objekttr. (ohne Deckgl.): Stengel, rhomboid. Prismen m. $\alpha'$ längs wenig über 1,53, $\gamma'$ wenig über 1,74 |
| 220–223 | Ergocristinin, Formel s. Ergocristin | 182 | 197 | Ab 190° Trübg. einz. Krist. Schmz. zäh u. braun. In Paraf. ebenso. Lsg.-Rückst. aus Chlorof. + Benzol: Spieße, Prismen, Nadelbüschel. Ders. Rückst. + Meth.: sofort Stengel. Ders. Rückst. + Alk.: Stengel, Nadeln |
| 242–250 | Ergotaminin, Formel s. Ergotamin | 185 | 200 | Phenolphthalein 218 — Ab 240° Verl. d. Doppelbr. Zerfließt träg zu zäher, brauner Schmz. In Paraf. bei 234 bis 235° braune Tropfen. Aus Pyridinlsg. bei Zusatz v. Meth. u. Wasser (Versuch besser im Röhrchen): Dreiecke, Deltoide m. $\alpha'$ wenig über 1,59, $\gamma'$ (Symmetrale) = 1,66 |

**Summary**

The microscopic examination of the ergot alkaloids on the micro hot stage was carried out with the aim of obtaining physical constants, which would make it possible to place this class of materials in the *Kofler* identification tables. Since all of the ergot alkaloids melt with decomposition, the determination of the optical refraction of the melt was replaced by suitable crystallization reactions and partial use was made of the refractive index of the crystals. In addition to several alkaloids which hitherto had not been studied microscopically, lysergic and isolysergic acid were also examined.

**Résumé**

On a procédé à l'étude sur platine chauffante de microscope des alcaloïdes de l'ergot de seigle afin de déterminer les constantes physiques qui permettent l'introduction de cette catégorie de composés, dans les tables d'identification de *Kofler*. Tous les alcaloïdes de l'ergot de seigle se décomposant en fondant, on a remplacé la détermination de l'indice de réfraction de la substance fondue par des réactions de cristallisation appropriées et fait quelquefois appel à l'indice de réfraction des cristaux. Les recherches ont non seulement porté sur quelques alcaloïdes qui n'avaient pas encore été étudiés, mais également sur les acides lysergique et isolysergique.

**Literatur**

[1] *A. Stoll* und Mitarbeiter, zahlreiche Arbeiten in Helv. Chim. Acta ab 1937.
[2] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, 3. Aufl. Innsbruck: Wagner. 1954.
[3] *A. Stoll* und *A. Hofmann*, Helv. Chim. Acta **32**, 1947 (1949).
[4] *E. C. Kleiderer*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2007 (1935).
[5] *S. Smith* und *G. M. Timmis*, J. Chem. Soc. London **1936**, 1440.
[6] *A. L. Glenn*, Quart. Rev. Chem. Soc. London **8**, 192 (1954).
[7] *A. Kofler*, Arch. Pharm. **274**, 398 (1936).
[8] *A. Kofler*, Arch. Pharm. **276**, 40 (1937).
[9] *A. Kofler*, Arch. Pharm. **276**, 525 (1938).
[10] *A. Kofler*, Arch. Pharm. **276**, 455 (1937).
[11] *A. Kofler*, Arch. Pharm. **276**, 61 (1937).
[12] *A. Kofler*, Z. angew. Chem. **52**, 251 (1939).
[13] *A. Kofler*, Dtsch. Apothek. Ztg. **48**, 1675 (1940).
[14] *A. Stoll*, Schweiz. Apothek. Ztg. **60**, 26 (1922).
[15] Chinoin A. G. und E. Wolf, Brit. Patent 388,529; Schweiz. Patent 160,898.
[16] *A. Stoll*, Schweiz. med. Wschr. **65**, 1077 (1935).
[17] *A. Stoll* und *E. Burckhardt*, Z. physiol. Chem. **250**, 1 (1937).
[18] *A. Stoll* und *A. Hofmann*, Helv. Chim. Acta **26**, 1570 (1943).
[19] *H. W. Dudley* und *C. Moir*, Brit. Med. J. **1**, 520 (1935); Science **81**, 559 (1935).
[20] *A. Stoll* und *E. Burckhardt*, C. r. acad. sci., Paris **200**, 1680 (1935); Bull. sci. pharmacol. **42**, 357 (1935).
[21] *B. L. Grant* und *S. Smith*, Nature (London) **137**, 154 (1936).
[22] *A. Stoll* und *A. Hofmann*, Z. physiol. Chem. **250**, 7 (1937).

Microchemistry Department, Brussels University

# Paper Chromatography Leads to Improved Reproducibility of Results

By

**A. Lacourt** and **P. Heyndryckx**

*(Received October 26, 1955)*

The separation, analysis, and preparation of substances on the micro-scale are now commonly achieved by paper chromatography. These operations are carried out qualitatively as well as quantitatively in organic and inorganic media. They cannot be applied to macro-quantities and for these reasons, paper chromatography is a typical micro-technique.

Paper plays an important part in this kind of work[1] and we have shown that those of its qualities and properties which are susceptible to modification by external agents[2] have an influence on the resulting chromatogram. It is quite possible to improve separations or to make them complete by modifying interfering factors, such as humidity of the paper, of solvents or size of the sample[1]. The effects of these external agents on the chromatogram are apparent after making the spots visible either by spraying with a reagent or by examining them in U. V. light.

Colouring the spots by spraying with a reagent is the most usual procedure. *F. Feigl* has proved that the qualitative sensitivity of coloured reactions achieved on paper[3] can be increased ten or a hundred times with respect to the strength of the solution. This is very important and particularly valuable when carrying out this chromatographic work on a smaller scale, for the purpose of detecting traces of coloured zones.

If the eye fails to detect these very pale coloured zones, the photometer may succeed, and may help to limit and to measure the area of the spot for the purpose of quantitative estimations. Direct quantitative

estimations of spots on paper have to take into account accurate blanks and reference standards. This has been for a long time, so difficult that early quantitative work could not be done directly, but only after washing out the spot from the paper and measuring the element to be estimated in the resulting solution[4]. Only very recently these difficulties in measuring accurate and reproducible blanks and reference standards have beenremoved and direct determinations of chromatographic spots on paper have be carried out by titration or photometrically[5].

The conclusions from all these determinations is that quantitative paper chromatography using blanks always leads to improved reproducibility of the results:

*1. Absorptiometric Estimations of Spots After Elution (5 μg Cobalt).* Cobalt nitroso-*R*-salt (coloured complex measured after elution). Spekker (4400–5000 Å); filter 602; 1-cm cell; W. S. = 1.00.

| Spot | Blank | Optical density values of solution Corrected Mean | | % Error |
|---|---|---|---|---|
| Not chromatographed ..... | 0.10 | *M*/19 | 0.200 | ± 1 |
| Chromatographed ..... | 0.01 | *M*/8 | 0.199 | ± 1 |

The same was observed for the elements Ti, Fe, Al, Cu, Mo, V, W, determined in the same way after chromatography and elution.

*2. Direct Photometric Estimation of Spots (in white light[5] 5 μg Cobalt).* Cobalt α-nitroso β-naphthol (coloured complex measured on the paper strip). Slit 20 × 2 mm.

| Spot | Measured surface on photometric diagram* Corrected Mean ($mm^2$) | | % Error |
|---|---|---|---|
| Not chromatographed | | | |
| paper sheets ..... | *M*/18 | 615 | ± 4.2 |
| paper ribbons ..... | *M*/12 | 637 | ± 2.0 |
| Chromatographed | | | |
| paper sheets ..... | *M*/9 | 816 | ± 1.0 |
| paper ribbons ..... | *M*/8 | 2201 | ± 0.8 |

* Before measuring, the spot is coloured by spraying the reagent all over the paper. After drying (40°) the photometric measurements are done. The galvanometric deflections for each mm of the paper strip is recorded on a diagram. The obtained surface in $mm^2$ is proportional to the concentration of the spot.

*3. Direct Spectrophotometric Estimations of Spots (Beckman) (3 μg on ribbons).*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt α-nitroso β-naphthol* | $\lambda = 850$ mμ | slit: | 0.040 mm |
| Copper Rubeanic acid* | $\lambda = 660$ mμ | slit: | 0.095 mm |
| Zinc Dithizone* | $\lambda = 520$ mμ | slit: | 0.28 mm |
| White paper blank | $M/3$ | | 0.125 o. D. U. |
| Sprayed paper blank (measured individually) (Co) | $M/3$ | | 0.130 o. D. U. |
| (Zn) and (Cu) | $M/18$ | | 0.103 o. D. U. |

One sprayed paper blank serves as reference for the zero of optical density.

| Spot | Co | | Cu | | Zn | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Corrected mean | % Error | Corrected mean | % Error | Corrected mean | % Error |
| Not chromatographed | $M/6$ 0.050 | ± 1.00 | $M/6$ 0.239<br>$M/18$ 0.238 | ± 0.12<br>± 0.50 | $M/18$ 0.185 | ± 0.13 |
| Chromatographed | $M/6$ 0.0645 | ± 0.50 | $M/18$ 0.245 | ± 0.09 | $M/18$ 0.200 | ± 0.09 |

* These coloured complexes are obtained by spraying the spot on the paper with the reagent, before measurement. The Blanks to be taken into account are Paper strips sprayed with the same reagent to be used in the colouring of the spot.

*4. Direct Titrimetric Estimations of Spots on Paper (Complexone III, 0.01-M).*

| Direct titration of | 10 μg Co | | 10 μg Cu | | 7 μg Zn | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ml | % Error | ml | % Error | ml | % Error |
| Solution | 0.0179<br>0.0181 | ± 4 | $M/20$ 0.0407 | ± 1.1 | 0.145 | ± 2.86 |
| Chromatographed spot on paper | $M/4$ 0.033 | ± 1 | $M/5$ 0.0446 | ± 0.8 | 0.216 | ± 1.6 |
| Paper blank | 0.016 | | 0.039 | | 0.071 | |

Once accurate values could be assigned to blanks and references, it became obvious that the *direct estimation* of chromatographic spots would be favoured. Direct determinations save time, and techniques like the photometric ones present the enormous advantage of leaving a permanent proof after the spot has been measured.

Further progress in this direction was achieved when the Beckman spectrophotometer was adapted to the measurement of chromatographic

spots on paper. With this instrument, the work can be carried out at a definite wavelength, with a definite slit width for each coloured complex. In addition the reproducibility of the optical density of a sprayed paper blank measured in water is so good, that in spite of the inhomogeneity of the paper, the spot itself can be measured without previously measuring a blank. One has to set the apparatus to optical density zero on a standard sprayed paper blank, and compare with this, the optical density of the coloured spot formed on the paper strip.

In practice, this possibility speeds the work considerably. It increases the reproducibility beyond that expected from absorptiometric measurements on eluted solutions. It leaves a permanent record after the work is done. Last but not least, the situation of the spot on the paper and in the chromatogram has no longer any importance: *any* spot can be measured by this last procedure, whereas only spots that do not travel can be measured when working with an ordinary white light photometer.

As far as our investigations go, much smaller quantities can be estimated with the Beckman than when operating in white light. Reproducibility is very good with both procedures, but it is also improved when the measurements are carried out on spots which have been chromatographed first and coloured afterwards; in this case the sprayed paper does not need to be chromatographed before being sprayed with the reagent.

Since the reproducibility of the results *after* chromatography is so much improved, allows quantitative paper chromatography to be classified as a true quantitative micro analytical method, to be added to the numerous other successful ones already available.

**Summary**

A few examples chosen from our quantitative paper chromatography researches show that the estimation of coloured spots may be achieved with greater reproducibility if carried out *after* the spot has been chromatographed. Quantitative paper chromatography may therefor be accepted as a true quantitative micro analytical method.

**Zusammenfassung**

Einige Beispiele aus der Reihe unserer Untersuchungen über quantitative Papierchromatographie zeigen, daß die Messung gefärbter Flecken mit größerer Reproduzierbarkeit durchführbar ist, *nachdem* man den Fleck chromatographiert hat. Die quantitative Papierchromatographie kann daher tatsächlich als quantitative mikroanalytische Methode angesehen werden.

**Résumé**

Il est montré par quelques exemples pris dans nos recherches de chromatographie quantitative, que le dosage des taches colorées des chromatogrammes

sur papier est plus reproductible quand celui-ci a lieu *après* chromatographie. Ceci fait de la chromatographie quantitative sur papier une méthode micro-analytique de choix.

## Bibliography

[1] *A. Lacourt*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 700; *E. Lederer*, Chromatography. Amsterdam: Elsevier. 1953. p. 80.

[2] *A. Lacourt* and *P. Heyndrickx*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 630.

[3] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective, and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949. Spot Tests, 4th ed. Amsterdam: Elsevier. 1954.

[4] *A. Lacourt, G. Sommereyns* and *G. Wantier*, Analyst **77**, 921 (1952).

[5] *A. Lacourt, G. Sommereyns, G. Wantier*, and *A. Denis-Stadler*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 2365 (1952). *A. Lacourt* and *P. Heyndrickx*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 62; C. r. acad. sci., Paris **241**, 54 (1955); Nature **176**, 880 (1955).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

# Zur mikroanalytischen Bestimmung von Cystin und Methionin*

Von

**A. Holasek, H. Lieb** und **W. Merz**

Mit 1 Abbildung

*(Eingelangt am 14. Dezember 1955)*

Während zur Bestimmung von Cystin und auch Cystein schon zahlreiche Methoden ausgearbeitet wurden, ist für die exakte quantitative Erfassung des in Proteinen oft nur in geringen Mengen vorhandenen Methionins eine einzige Mikromethode bekannt.

Die von *H. D. Baernstein*[1] angegebene Methode zur Bestimmung der Schwefelverteilung in Proteinen wurde von *R. Kuhn, L. Birkofer* und *F. W. Quackenbush*[2] derart abgeändert, daß mit einer Einwaage von 30 bis 60 mg Protein (je nach dem Schwefelgehalt) sowohl Methionin als auch Cystin bzw. Cystein bestimmt werden können. Zusätzlich kann auch der bei der Hydrolyse aus dem Eiweiß abgespaltene Schwefelwasserstoff absorptiv festgehalten und quantitativ erfaßt werden. Die Autoren haben zur Ausführung dieser Bestimmung eine spezielle Apparatur entwickelt. Methodische Ähnlichkeiten legten es nahe, diese Apparatur mit der zur Bestimmung von Methoxylgruppen nach *Vieböck* und *Klintz*[3] zu kombinieren. Mit der so entwickelten kleinen Apparatur (Abb. 1) konnten wir sowohl die Bestimmung der schwefelhaltigen Aminosäuren als auch die der Alkoxylgruppen (nach Entfernung des eingeschliffenen Zwischenstückes *D* und *E*) durchführen. Dieser Apparat hat noch den Vorteil, daß ein zusätzliches Absorptionsgefäß vorhanden ist, so daß das überdestillierte Methyljodid sicher quantitativ aufgefangen wird.

### *Bestimmung der schwefelhaltigen Aminosäuren*

In das Hydrolysiergefäß (Kolben *A*) gibt man 30 bis 60 mg des Proteins, 2 ml frisch über Kaliumhypophosphit dest. Jodwasserstoffsäure,

* Herrn Prof. Dr. *R. Strebinger* zum 70. Geburtstag gewidmet.

deren Dichte nicht unter 1,69 liegen soll, und wenige Tropfen einer mit Kaliumhypophosphit gesättigten Jodwasserstoffsäure. Das erste Absorptionsgefäß (*C*) enthält 2 ml einer 1%igen wäßrigen Suspension von rotem Phosphor und dient zum Zurückhalten der geringen Mengen Jod, die frei werden. In das nächste Absorptionsgefäß (*D*) wird zur Bindung des als Schwefelwasserstoff übergehenden Schwefels 1 ml einer Lösung gegeben, die 20% Cadmiumchlorid und 20% Bariumchlorid enthält. Letzteres bindet allenfalls übergehendes Schwefeldioxyd. Das nun an-

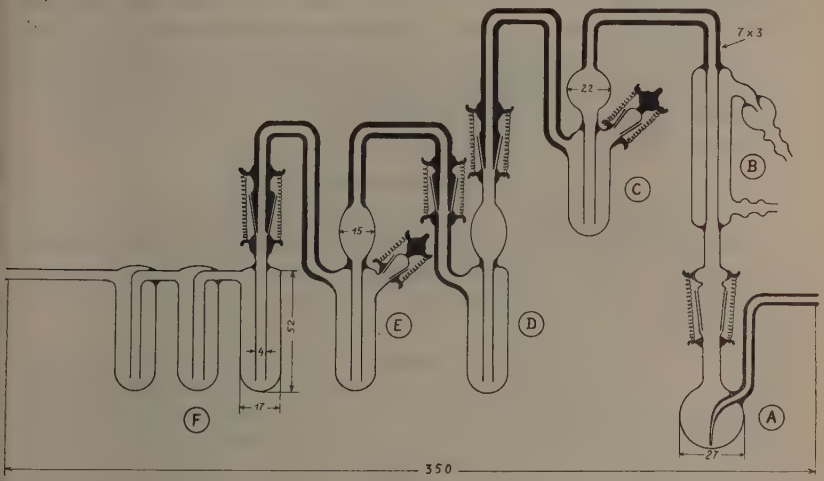



Abb. 1

schließende Absorptionsgefäß (*E*) enthält 1 ml gesättigte Quecksilberchloridlösung, die zur Absorption des aus Hypophosphit entstehenden Phosphorwasserstoffes dient. Schließlich folgt ein dreiteiliges Absorptionsgefäß (*F*), das mit 8 ml einer 10%igen Lösung von Kaliumacetat in Eisessig sowie einigen Tropfen Brom beschickt ist, um das vom Methionin herrührende Methyljodid zu Jodat zu oxydieren. Ein mit Ameisensäure schwach befeuchteter Wattebausch an der Mündung des Gefäßes hält die Bromdämpfe zurück. Zur gleichmäßigen Erwärmung des Rohres, das sich an das Hydrolysiergefäß anschließt, wird der das Rohr umschließende Mantel (*B*) mit Wasser von etwa 70° gefüllt. Die Absorptionsgefäße *D* und *E* werden durch Eintauchen in ein Wasserbad auf 50 bis 60° C erwärmt, damit eine quantitative Absorption des Schwefelwasserstoffes und Schwefeldioxyds erfolgt. Bei Gefäß *C* ist dies nicht notwendig. Der Inhalt des Kolbens *A* wird nun mittels eines Mikrobrenners zum Sieden erhitzt und gleichzeitig durch die ganze Apparatur langsam reiner

Stickstoff geleitet. Die Einleitung des Stickstoffes erfolgt dabei durch eine direkt in das Hydrolysiergefäß eingeschmolzene Kapillare, die knapp über dem Boden des Kolbens endet. Dadurch ist nicht nur ein gleichmäßiger Gasstrom, sondern auch ein konstantes Sieden der Lösung gewährleistet.

Wie bereits erwähnt, kann mit dieser kleinen Apparatur* nicht nur die Bestimmung der Thiomethylgruppen sowie des Schwefels aus Cystin bzw. Cystein durchgeführt werden, sondern auch die Bestimmung der Methoxylgruppen nach *Vieböck* und *Brecher*[4]. Zur Bestimmung der Alkoxylgruppen sind lediglich die beiden Absorptionsgefäße *D* und *E* zu entfernen und die Vorlage *F* direkt an das ebenfalls mit einer wäßrigen Suspension von rotem Phosphor gefüllte Absorptionsgefäß *C* anzuschließen. Auf diese Bestimmung braucht hier jedoch nicht näher eingegangen zu werden.

## Zusammenfassung

Die von *Kuhn, Birkofer* und *Quackenbush* entwickelte Apparatur zur mikroanalytischen Bestimmung von Methionin und Cystin bzw. Cystein wurde derart abgeändert, daß außer Sulfhydryl- und Thiomethylgruppen auch Alkoxylgruppen bestimmt werden können.

## Summary

The apparatus developed by *Kuhn, Birkofer* and *Quackenbush* for the microanalytical determination of methionine and cystine or cysteine was modified in such fashion that besides sulfhydryl- and thiomethyl groups it is also possible to determine the alkoxyl groups.

## Résumé

Une modification de l'appareil de *Kuhn, Birkofer* et *Quackenbush* pour le dosage microanalytique de la méthionine et de la cystine ou encore de la cysteine permet de doser les groupements alcoxyles en plus des groupements sulfhydryles et thiométhyles.

## Literatur

[1] *H. D. Baernstein*, J. Biol. Chem. **115**, 25 (1936).

[2] *R. Kuhn, L. Birkofer* und *F. W. Quackenbush*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 407 (1939).

[3] *Hoppe-Seyler/Thierfelder*s Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 10. Aufl., Bd. 3. Heidelberg: Springer-Verlag. 1955. S. 299.

[4] *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

* Die Apparatur wird von der Firma Paul Haack, Wien IX, Garnisongasse 3, hergestellt.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

# Fluorometrische Mikrobestimmung des Galliums mit Dibromoxin*

Von

**Inge-Maria Ladenbauer** und **Otto Slama**

Mit 3 Abbildungen

*(Eingelangt am 17. Dezember 1955)*

Die in der Biologie, Materialuntersuchung und Geochemie immer größere Bedeutung gewinnenden Spurenbestimmungsmethoden bedienen sich meist polarographischer, kolorimetrischer bzw. photometrischer oder fluorometrischer Arbeitstechnik. Als Trennungsverfahren sind vor allem Extraktions-, Ionenaustauscher- oder chromatographische Methoden in Gebrauch. Der dabei interessierende Konzentrationsbereich liegt meist zwischen einem Zehntelmikrogramm bis zu mehreren Mikrogramm im Milliliter Flüssigkeit bzw. im Gramm fester Substanz.

In unserem Laboratorium bestand Interesse für die Bestimmung von Gallium, fußend auf unveröffentlichten Arbeiten von *F. Hecht*. Ein aktuelles Problem betrifft die Galliumbestimmung bzw. seine Anreicherung in Erdölwässern (Lagerstättenwässern, connate waters). Wie schon in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1] bemerkt, hatte sich eine von *Bradacs*, *Feigl* und *Hecht*[2] angegebene fluorometrische Galliumbestimmungsmethode als nicht vollständig befriedigend, weil in den Ausführungsbedingungen zu unsicher, erwiesen. Dieser Überprüfung diente auch die vorliegende Untersuchung.

Eine fluorometrische Gallium-Mikrobestimmung in Silikatgesteinen mit 8-Hydroxychinolin war schon früher von *Sandell*[3] angegeben worden. Wir überprüften zuerst dieses Verfahren und konnten dann feststellen, daß sich auch das 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin (Dibromoxin) für die Galliumbestimmung eignet.

* Herrn Prof. Dr. *Robert Strebinger* zum 70. Geburtstag gewidmet.

## I. Fluorometrische Galliumbestimmung mit Oxin nach Sandell

Nach *Sandell* wird das bei einem bestimmten $p_H$ gebildete Galliumoxinat mit Chloroform ausgeschüttelt und die im UV-Licht auftretende Fluoreszenz dieser Lösung mit der einer analog behandelten Vergleichslösung bekannter Konzentration visuell verglichen. Nach der Angabe des Verfassers geben noch 0,05 $\mu$g Gallium bei Bestrahlung mit nahem UV eine schwache, aber noch sichtbare Fluoreszenz. Mindestmengen von 0,5 $\mu$g Gallium in 2 ml Chloroform sind bestimmbar und Konzentrationsunterschiede von 5 bis 7% noch unterscheidbar.

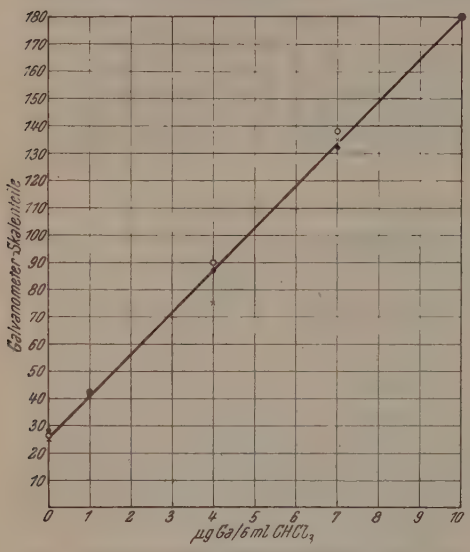



Abb. 1. Fluorometrische Galliumbestimmung mit Oxin (Galvanometerempfindlichkeit V)

Da uns ein lichtelektrisches Fluorometer von Kipp en Zonen, Delft[2], zur Verfügung stand, in dem eine Mindestmenge von 6 ml Chloroform in das Reagensglas gefüllt werden muß, war die Analysenvorschrift etwas abzuändern und gestaltete sich folgendermaßen:

Die schwach salzsaure Galliumchloridlösung wurde mit 0,5 ml 10%iger Natriumchloridlösung in einer Porzellanschale eingedampft. Der Rückstand wurde mit 2 ml 0,1-n Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit 2 ml 0,1-n Salzsäure und 1 ml Wasser in ein Schlifffläschchen gespült. Nach Zugabe von 1 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 6 ml 0,2-m Kaliumhydrogenphthalatlösung und 0,25 ml Oxinreagens* wurde die Lösung mit 6 ml doppelt destilliertem Chloroform 30 Sekunden lang ausgeschüttelt und die Fluoreszenzintensität sofort danach im Fluorometer bei der (höchsten) Empfindlichkeitsstufe V des Multiflexgalvanometers gemessen, das für eine Konzentration von 10 $\mu$g Ga/6 ml $CHCl_3$ auf den Skalenwert 180 eingestellt wurde. Die Abb. 1 zeigt die bei drei Meßserien erhaltene Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Galliumkonzentration in der Chloroformschicht, woraus sich die Brauchbarkeit

* 0,1 g 8-Hydroxychinolin wurde in 0,6 ml 6-n Essigsäure gelöst; die Lösung wurde mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

der Methode für reine Galliumlösungen im Konzentrationsbereich von 1 bis 10 $\mu$g Ga/6 ml $CHCl_3$ ergibt. Auch Messungen bei der zweithöchsten Galvanometerempfindlichkeitsstufe IV lieferten ein ähnliches Ergebnis. Es wurde dabei das Filter B 2 benutzt.

Höhere Galliumkonzentrationen, nämlich bis zu 90 $\mu$g Ga/6 ml $CHCl_3$, wurden mit eben dieser Galvanometerempfindlichkeit IV gemessen, wobei für 10 $\mu$g Ga der Skalenwert 42 eingestellt wurde. Aus Abb. 2 folgt, daß mindestens bis 30 $\mu$g Ga/6 ml $CHCl_3$ eine ausreichende Meßgenauigkeit erreichbar war. Bei 90 $\mu$g Ga zeigte sich bereits die Erscheinung der „Konzentrationsauslöschung" (Abfall der Kurve jenseits eines Maximums).

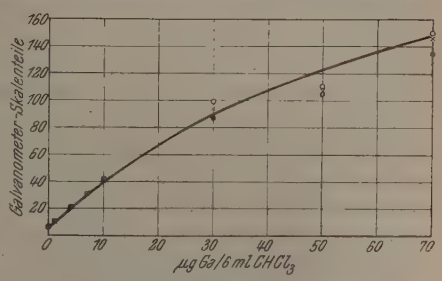



Abb. 2. Fluorometrische Galliumbestimmung mit Oxin (Galvanometerempfindlichkeit IV)

Diese Versuche erwiesen, daß *Sandells* Methode durch Verwendung eines lichtelektrischen Fluorometers an Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung gewinnt. Bei höheren Galliumkonzentrationen müssen aliquote Teile der Probelösung verwendet werden.

## II. Überprüfung der Galliumbestimmung mit Cupferron und Morin

Nach der von *Bradacs*, *Feigl* und *Hecht*[2] angegebenen Analysenvorschrift wird die schwach salzsaure Galliumchloridlösung mit wäßriger Cupferronlösung und mit methanolischer Morinlösung versetzt und geschüttelt. Dieses Lösungsgemisch wird nach Zugabe von 6 ml Chloroform* damit ausgeschüttelt, bevor die Fluoreszenzintensität gemessen wird. Das Schütteln der einzelnen Proben muß in allen Fällen genau gleich lang erfolgen (Kontrolle mit Stoppuhr), um reproduzierbare Meßwerte zu erzielen. Die angegebene Eichkurve verläuft verhältnismäßig flach, sodaß keine besonders große Genauigkeit der Galliumbestimmung erwartet werden konnte.

Auf Anregung von Prof. Dr. *F. Hecht* unternahmen wir es, diese Methode nochmals auf ihre Reproduzierbarkeit zu prüfen. Dabei zeigte sich, daß die einzelnen Schüttelzeiten in der Tat großen Einfluß auf die Meßwerte haben. Dies dürfte seinen Grund in der raschen Zersetzbarkeit des Cupferrons in der Lösung haben. Die Lösung ist zunächst gelbgrün, wird aber schon nach kurzem Stehen gelbbraun.

* Die Vorschrift ist dem auch in der vorliegenden Arbeit benützten Fluorometer der Firma Kipp en Zonen angepaßt.

Das Verfahren ist nach unseren Feststellungen wegen seiner diffizilen Abhängigkeit von schwer reproduzierbaren Bedingungen als Routinemethode nicht geeignet und die Suche nach einer zuverlässigeren, leicht ausführbaren Methodik war deshalb gerechtfertigt.

### III. Fluorometrische Gallium-Mikrobestimmung mit Dibromoxin

Gallium-5,7-dibrom-8-hydroxychinolat wurde nach den Angaben von *Moeller* und *Cohen*[4] gefällt, getrocknet und in Chloroform gelöst. Je 6 ml der chloroformischen Lösung verschiedenen Gehaltes an Galliumdibromoxinat wurden hierauf fluorometrisch gemessen. Es zeigte sich dabei eine Abhängigkeit vom $p_H$ der wäßrigen Lösung vor der Ausschüttelung mit Chloroform. Bei einer Untersuchung des $p_H$-Gebietes zwischen 0 und 8 erwies sich, daß der optimale Bereich derselbe wie bei der in Abschnitt I erwähnten Oxinmethode ist. Variation des Zusatzes an Dibromoxin hatte zur Folge, daß eine zu große Reagensmenge Trübung der Lösung durch Ausfällung des Reagens hervorruft.

Es ergab sich folgende brauchbare *Arbeitsvorschrift*: Die Galliumchloridlösung wird mit einer Mikropipette in eine Porzellanschale eingemessen und nach Zugabe von 0,5 ml 10%iger Natriumchloridlösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 2 ml 0,1-n Salzsäure aufgenommen und die entstandene Lösung mit weiteren 2 ml 0,1-n Salzsäure in ein Schliffläschchen gespült. Hierauf werden 1 ml dest. Wasser, 1 ml 20%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 6 ml 0,2-m Kaliumhydrogenphthalatlösung (10,2 g in 250 ml Wasser gelöst) zugesetzt. Zur Herstellung des Dibromoxinreagens werden 0,25 g 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin in 20 ml konz. Salzsäure gelöst und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt.

Von dieser Dibromoxinlösung wird der obigen Lösung 0,1 ml zugefügt, worauf die Lösung mit 6 ml doppelt destilliertem Chloroform ausgeschüttelt und sofort ihre Fluoreszenz gemessen wird (Filter B 2).

Messungen mit Galvanometerempfindlichkeitsstufe V ergaben bei sieben Parallelversuchen die Galvanometerablesungen der Tabelle 1, bei denen für die Konzentration von 1 $\mu$g Ga/6 ml $CHCl_3$ auf den Skalenteil 173 eingestellt wurde.

Tabelle 1

| $\mu$g Ga/6 ml $CHCl_3$ | Skalenteile | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| 0 | 33,5 | 33 | 34 | 38 | 38 | 37 | 36 |
| 0,25 | 69 | 68 | 70 | 74,5 | 71 | 70 | — |
| 0,50 | 105 | 104 | 103,5 | 103 | 103 | 107 | 106 |
| 0,75 | 138 | 135 | 140,5 | 131,5 | 135,5 | — | 139 |
| 1,00 | 173 | 173 | 173 | 173 | 173 | 173 | 173 |

Abb. 3 veranschaulicht den Anstieg einer Eichkurve, wobei nur die Punkte maximaler Abweichung aus der Tabelle 1 eingetragen sind. Sämtliche übrigen Meßpunkte liegen dazwischen, also näher der Geraden.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte ist demnach gut und außerdem nur sehr wenig von der Schütteldauer abhängig. Gegenüber der von *Sandell*[3] angegebenen, von uns in der Ausführungsform dem Kippschen Fluorometer angepaßten Methode (s. Abschnitt I) liegt der Bereich der bestimmbaren Konzentration bei der Dibromoxinmethode noch um eine Zehnerpotenz tiefer. Vorausgesetzt ist, daß Gallium durch die Äther-Salzsäureextraktion von den meisten anderen störenden Elementen befreit worden und nötigenfalls eine weitere Reinigung nach einer anderen Mikromethodik erfolgt ist (vgl. [5] und [6]).

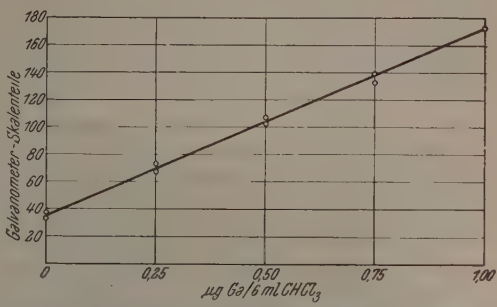



Abb. 3. Fluorometrische Galliumbestimmung mit Dibromoxin (Galvanometerempfindlichkeit V)

## IV. Einfluß von Fremdionen

Mit Hilfe qualitativer Reaktionen wurde festgestellt, daß eine im Vergleich zu der des Galliums tausendfache Konzentration folgender Ionen die Galliumbestimmung verhindert: Al, Co, Cu(II), Fe(III), Fe(II), Ge, Mo, Pb, Ti, V. In den meisten dieser Fälle tritt eine Farbreaktion ein, die auf Komplexbildung des störenden Ions mit dem Reagens beruht. Diese Verbindungen sind aber in Chloroform löslich und bewirken eine Verminderung bzw. eine Löschung der Fluoreszenz. Das oben untersuchte Grenzverhältnis bedeutet aber keineswegs, daß nicht noch geringere Fremdionenkonzentrationen stören. Für Eisen und Kupfer ist dies sogar ganz sicher der Fall[5]*. Trotzdem hat die hier beschriebene neue Methode wegen ihrer besonderen Empfindlichkeit ihren Anwendungsbereich.

## Zusammenfassung

Das 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin eignet sich zur fluorometrischen Mikrobestimmung des Galliums, das vorher durch eine Äther-Salzsäuretrennung von den meisten übrigen Kationen getrennt werden muß, da eine Anzahl von Fremdionen fluoreszenzlöschend wirkt. Gegebenenfalls

* Fluorometrische Methoden sind im allgemeinen gegen Fremdionen weitaus empfindlicher als kolorimetrische Verfahren.

muß eine weitere mikroanalytische Isolierung des Galliums von solchen unerwünschten Begleitern ausgeführt werden, worüber an anderer Stelle berichtet wird[5,6]. Gallium wird aus der vom Äther befreiten, schwach salzsauren Lösung mit Dibromoxin und Chloroform extrahiert und dann die Fluoreszenz des mit UV-Licht bestrahlten Galliumdibromoxinates in einem lichtelektrischen Fluorometer bestimmt. Der untersuchte Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,25 und 1 $\mu$g Ga in 6 ml $CHCl_3$.

**Summary**

5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline is well suited for the fluorometric micro determination of gallium. The latter should be separated previously, by ether extraction from a hydrochloric acid solution, from most of the other ions, because quite a few foreign ions quench the fluorescence. If necessary, a further microanalytical isolation of the gallium from such undesirable companions must be carried out; a report of this will be given elsewhere[5,6]. The gallium is extracted with dibromo-hydroxyquinoline and chloroform from the weak hydrochloric acid solution after the ether is removed. The fluorescence of the gallium dibromo-oxinate is determined with a photoelectric fluorometer after irradiation with ultraviolet light. The concentration range studied ranged between 0.25 and 1 $\mu$g gallium in 6 ml chloroform.

**Résumé**

Il est possible d'effectuer un microdosage fluorométrique du gallium à l'aide de la 5,7-dibromo 8-hydroxyquinoléine après sa séparation préalable par l'éther chlorhydrique de la plupart des autres cations, afin d'éviter leur éventuelle action extinctrice de la fluorescence. En présence de tels ions il est même quelquefois nécessaire de parfaire cette séparation par un isolement microanalytique du gallium; cette partie de la recherche sera publiée d'autre part[5,6]. Le gallium est extrait par la dibromo-hydroxyquinoléine et le chloroforme de la solution faiblement chlorhydrique dont on a chassé l'éther et l'on détermine alors la fluorescence du dibromoxinate de gallium en lumière ultraviolette à l'aide d'un fluoromètre photoélectrique. Le domaine de concentrations étudié s'étend de 0,25 à 1 $\mu$g de gallium en 6 ml de chloroforme.

**Literatur**

[1] *I.-M. Ladenbauer, J. Korkisch* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1076.

[2] *L. K. Bradacs, F. Feigl* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 269.

[3] *E. B. Sandell*, Analyt. Chemistry **19**, 63 (1947).

[4] *T. Moeller* und *A. J. Cohen*, Analyt. Chim. Acta [Amsterdam] **4**, 316 (1950).

[5] *O. Slama* und *I.-M. Ladenbauer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1238.

[6] *J. Korkisch* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1230.

Department of Chemistry, The University, Birmingham, England

# Zum Nachweis von Chlorid, Bromid, Jodid und Thiocyanat*

Von

**Herbert Weisz**

*(Eingelangt am 3. Januar 1956)*

Zum Nachweis von Chlorid-, Bromid-, Jodid- und Thiocyanationen steht eine Reihe sehr guter, zum Teil schon sehr lange bekannter Reaktionen zur Verfügung. Der Nachweis einer dieser Ionenarten wird aber oft durch die Anwesenheit anderer Ionen dieser Gruppe erschwert. So stört beispielsweise Jodidion den Nachweis des Thiocyanations mit Eisen(III)chlorid durch das dabei gebildete Jod, das erst entfernt werden muß, um die rote Färbung des Eisen(III)thiocyanatkomplexes erkennen zu können. Auch der Bromidnachweis mit Fluorescein wird durch gleichzeitig anwesendes Jodidion empfindlich gestört.

Es wurde nun versucht, an sich lange bekannte Nachweisreaktionen für die vier genannten Ionen unter solchen Bedingungen auszuführen, daß die Identifizierung jedes dieser Ionen in Gegenwart der drei anderen in einem gesonderten Tropfen unmittelbar, also ohne vorhergehende Trennung möglich ist.

## Nachweis von Jodid

Der Nachweis erfolgt durch Oxydation zu freiem Jod, das dann mit Stärke nachgewiesen wird. Dieser bereits von *Feigl*[1] in die Tüpfelanalyse eingeführte und von *C. L. Wilson*[2] variierte Test wurde in einer sehr vereinfachten Form hier gleichfalls angewendet. Die Oxydation erfolgt durch Räuchern des auf Papier aufgebrachten essigsauren Probetropfens über konz. Salpetersäure. Chlorid, Bromid und Thiocyanat stören die Reaktion nicht.

*Durchführung:* Der Probetropfen wird auf Filterpapier (wir verwendeten für alle Reaktionen Whatman Nr. 1) gebracht, über Salpetersäure geräuchert

* Herrn Professor Dr. *Robert Strebinger* zum 70. Geburtstag ergebenst gewidmet.

und mit Stärkelösung angetüpfelt. Ein blauer Fleck oder Ring zeigt die Anwesenheit von Jod an. 0,3 $\mu$g Jod können so nachgewiesen werden.

## Nachweis von Thiocyanat

Wohl die bekannteste Reaktion des Thiocyanations ist die Bildung des rotgefärbten Eisen(III)thiocyanatkomplexes. Jodid wird aber durch Eisen(III)salz zu freiem Jod oxydiert, dessen Farbe die Erkennung des Eisen(III)thiocyanatkomplexes sehr erschwert, bei großem Überschuß von Jodid sogar unmöglich macht. Versucht man jedoch, das freie Jod wieder zu Jodid zu reduzieren, so wird natürlich Eisen(III) gleichfalls reduziert und dadurch die Reaktion unmöglich gemacht. Verwendet man hingegen statt Eisen(III)chlorid ein Gemisch von Eisen(II) und Eisen(III) zur Ausführung der Reaktion, so wird nur so wenig freies Jod gebildet — es stellt sich offenbar ein Gleichgewicht zwischen $J^-$, $J_2$, Fe(II) und Fe(III) ein —, daß die Erkennung des Eisen(III)thiocyanates selbst in Anwesenheit eines großen Überschusses an Jodid nicht beeinträchtigt wird, besonders wenn man die Reaktion auf Filterpapier durchführt. Die dem Gleichgewicht entsprechende Menge an freiem Jod ist so gering, daß sie auf dem Papier kaum sichtbar ist. Erst nach einiger Zeit, offenbar wenn durch den Luftsauerstoff das Eisen(II) zu Eisen(III) oxydiert wurde, tritt die Störung durch das nunmehr durch Oxydation gebildete Jod wie üblich auf.

*Durchführung:* Der schwach essigsaure Probetropfen wird auf Filterpapier gebracht und mit einer Lösung von Eisen(II)sulfat und Eisen(III)chlorid [1 g Fe(III)chlorid + 1 g Fe(II)sulfat in 100 ml $H_2O$ + einige Tropfen HCl] angetüpfelt. Ein rotbrauner Fleck oder Ring zeigt Thiocyanat an. 0,3 $\mu$g Thiocyanat können so nachgewiesen werden.

## Nachweis von Bromid

Zum Nachweis von Bromid wurde die Reaktion mit Fluorescein herangezogen[3]: Bromid wird zu freiem Brom oxydiert, dieses bildet mit dem gelben Farbstoff Fluorescein das rote Tetrabromfluorescein (Eosin). Die Oxydation erfolgt in einem geeigneten Glasapparat mit Bleidioxyd und Essigsäure oder mit Chromsäure; das entstehende Brom läßt man auf ein darübergehaltenes Fluoresceinpapier einwirken. Eine andere Art[4] der Durchführung dieses Nachweises besteht darin, daß je ein Tropfen Probelösung, Fluoresceinlösung und essigsaurer Wasserstoffperoxydlösung gemischt und zur Trockne gebracht werden, wobei gleichfalls Eosin entsteht. Diese Nachweisreaktion wird durch Jodid empfindlich gestört, da dieses zu Jod oxydiert wird, das mit Fluorescein unter Bildung von Tetrajodfluorescein (Erythrosin) reagiert, dessen Farbe der des Eosins sehr ähnlich ist. *F. Feigl*[5] empfiehlt in diesem Falle den Nachweis

in der erstgenannten Form, also im Glasapparat unter Freisetzung von Brom durchzuführen.

Wir führen die Reaktion auf Papier in folgender Weise durch: Der zur Trockne gebrachte Probetropfen wird mit essigsaurer Wasserstoffperoxydlösung oxydiert und dann erst mit Fluoresceinlösung angetüpfelt, wobei — falls Bromid anwesend ist — ein roter Ring von Eosin entsteht. Hierbei ist wesentlich, zuerst zu oxydieren und *dann* mit Fluoresceinlösung zu tüpfeln, um die Störung durch Jodid auszuschalten. Wahrscheinlich wird alles Jodid zu Jodat oxydiert, während Bromid nur bis zum elementaren Brom oxydiert und in dieser Form vom Filterpapier festgehalten wird. Ändert man diese Reihenfolge oder werden Wasserstoffperoxyd und Fluorescein gleichzeitig zugegeben, so entsteht bei Anwesenheit von Jod Erythrosin und der Nachweis von Bromid wird gestört.

*Durchführung:* Der Probetropfen wird auf Filterpapier aufgebracht, getrocknet, dann mit essigsaurer Wasserstoffperoxydlösung (2 Teile 6% $H_2O_2$ + 1 Teil $CH_3COOH$) angetüpfelt und unter Erwärmen fast zur Trockne gebracht. Hierbei ist wesentlich, daß der Oxydationsmitteltropfen auch wirklich den ganzen ersten Tüpfelfleck bedeckt. Sollte noch Jod sichtbar sein, so wird noch ein zweiter Tropfen essigsaurer Wasserstoffperoxydlösung aufgebracht und wieder fast bis zur Trockne erwärmt. Hierauf wird mit einer 1%igen alkoholischen Fluoresceinlösung getüpfelt. Nach Eintrocknen unter Erwärmen entsteht ein roter Ring von Eosin, wenn Bromid vorhanden war, während Jodid keine Reaktion gibt. 0,3 $\mu g$ Bromid können so nachgewiesen werden.

## Nachweis von Chlorid

Chlorid wird mit Silbernitrat nachgewiesen. Dazu ist es natürlich nötig, die drei anderen Ionen dieser Gruppe aus der Lösung zu entfernen oder in eine mit Silber nicht fällbare Form zu bringen. Dies geschieht mit 8-Hydroxychinolin (Oxin): Der Probetropfen wird mit essigsaurer Oxinlösung und Wasserstoffperoxyd erwämt. Bromid und Jodid werden dabei zu freiem Brom bzw. Jod oxydiert; diese bilden offenbar mit Oxin die entsprechenden Halogenderivate, die mit Silbernitrat keine Fällung mehr geben, während das Chlorid fällbar bleibt. Noch nicht klar ist, wie Thiocyanat mit Oxin reagiert. Es ist bekannt, daß unter bestimmten Bedingungen nicht nur die Halogenderivate, sondern auch 8-Hydroxy-thiocyanato-chinolin entstehen kann[6]. Ob dies allerdings unter den hier gegebenen Bedingungen tatsächlich der Fall sein kann oder ob ein Oxydationsprodukt des Thiocyanates mit Oxin reagiert, ist nicht sicher. Fest steht nur, daß von den vier Ionen (Cl, Br, J, CNS) nach dieser Oxydation in Gegenwart von Oxin nur mehr Chlorid mit Silbernitrat fällbar ist.

Es scheint bemerkenswert, daß Oxin bereits von anderen Autoren — allerdings in ganz anderer Weise — zum direkten Nachweis von Chlorid herangezogen wurde[7].

*Durchführung:* Der Probetropfen wird auf einer Glastüpfelplatte oder auf einem kleinen Uhrglas mit 1 Tropfen 2%iger Oxinlösung in Essigsäure (1 : 4), mit 1 Tropfen Wasserstoffperoxyd (wie oben beim Bromidnachweis beschrieben) und schließlich mit einem kleinen Tropfen Salpetersäure versetzt und etwa 4 Minuten, aber nicht bis zur Trockne erwärmt (eventuell abermaliger Zusatz eines Tropfens Oxinlösung). Der Tropfen muß dann honiggelb und klar sein. Hierauf wird 1 Tropfen einer 1%igen Silbernitratlösung zugefügt. Bei Anwesenheit von Chlorid entsteht weißes Silberchlorid, das besonders bei Betrachtung gegen einen schwarzen Untergrund deutlich sichtbar ist. So konnte Chlor in Verdünnung 1 : 20000 noch deutlich nachgewiesen werden, während z. B. 2%ige Lösungen (1 : 50) der anderen drei Ionen dieser Gruppe keine Fällung mit Silbernitrat zeigten. Es sei bemerkt, daß diese Reaktion auch im Semimikromaßstab in einer Eprouvette durchführbar ist.

Bei einer systematischen Prüfung einer Probe auf Anionen wird der Nachweis dieser vier Ionen wohl zumeist so erfolgen, daß von deren Silbersalzen ausgegangen wird. Zur Freisetzung der Halogenionen aus ihren Silbersalzen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung, die entweder darauf beruhen, das Silber in eine noch weniger lösliche Form überzuführen ($H_2S$), oder aber zum Metall zu reduzieren, z. B. mit Magnesium, Zink, Aluminium oder Zinn in saurer Lösung. Uns schien die Reduktion mit Zink in essigsaurer Lösung am günstigsten: Die Silberhalogenide werden zentrifugiert, gewaschen, mit einigen Tropfen Essigsäure (1 : 1) und einem Stückchen Zinkmetall versetzt und einige Minuten schwach erwärmt; hierauf wird, wenn nötig, abermals zentrifugiert. Die nunmehr klare, essigsaure Lösung wird zur Durchführung der vier Nachweisreaktionen herangezogen.

Cyanid stört den Nachweis von Thiocyanat durch Bildung von Berlinerblau [Fe(II) und Fe(III)!] und muß vor Durchführung der Prüfung auf die vier genannten Ionen in üblicher Weise entfernt werden.

An dieser Stelle sei mir gestattet, Herrn Dr. *Ronald Belcher*, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit als Gast ausgeführt habe, für seine Unterstützung zu danken.

## Zusammenfassung

Zum Nachweis von Chlorid, Bromid, Jodid und Thiocyanat werden vier bereits bekannte Reaktionen herangezogen, von denen drei (Br, J, CNS) auf Tüpfelpapier durchgeführt werden. Die Reaktionen wurden, soweit dies nötig war, so verändert, daß sie jeweils für ein Ion in Gegenwart der anderen drei spezifisch sind: Jodid wurde nach Oxydation über Salpetersäure mit Stärke nachgewiesen, Bromid nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (wobei Jodid wahrscheinlich zu Jodat oxydiert wird) mittels der Fluoresceinreaktion. Der Thiocyanatnachweis erfolgte mit einer Lösung von Eisen(III)chlorid und Eisen(II)sulfat, wodurch eine Störung durch Jodid weitestgehend verhindert werden kann. Chlorid

wurde mit Silbernitrat identifiziert, nachdem die anderen drei Ionen mittels 8-Hydroxychinolin und Wasserstoffperoxyd in eine durch Silber nicht mehr fällbare Form übergeführt waren. Die Freisetzung der Halogenionen aus ihren Silbersalzen erfolgte mit Zink in essigsaurer Lösung.

**Summary**

To detect chloride, bromide, iodide, and thiocyanate, four known reactions were employed, of which three can be conducted on spot test paper. The reactions were modified, to the necessary extent, so that each is specific for one of the ions in the presence of the other three. Iodide was detected after oxidation over nitric acid by means of starch; bromide, after oxidation by means of hydrogen peroxide (iodide is probably converted to iodate) by means of the fluorescein reaction. The thiocyanate is revealed by a ferric chloride solution containing ferrous sulfate, which mostly avoids the interference by iodide. Chloride was identified with silver nitrate, after the other three ions had been converted to forms not precipitable by silver through treatment with 8-hydroxyquinoline and hydrogen peroxide. The halogens are liberated from their silver salts by zinc in acetic acid solution.

**Résumé**

L'auteur a fait appel à quatre réactions déjà connues pour identifier les chlorures bromures, iodures et sulfocyanures. Trois d'entre elles (Br, I, CNS) ont pu être effectuées à la touche, sur papier. Les réactions ont été modifiées, dans la mesure nécessaire, pour permettre l'identification spécifique d'un des ions en présence des 3 autres: les iodures sont identifiés par l'emplois d'amidon après oxydation par l'acide nitrique, et les bromures par la réaction à la fluorescéine après oxydation par l'eau oxygénée (au cours de laquelle les iodures sont vraisemblablement oxydés en iodates). Les sulfocyanures sont identifiés par une solution de chlorure ferrique et de sulfate ferreux qui permet de réduire au minimum l'action perturbatrice des iodures. Quant aux chlorures ils sont identifiés par le nitrate d'argent après avoir fait passer les 3 autres ions sous des formes non précipitables par l'argent, par action de la 8 hydroxyquinoléine et de l'eau oxygénée. La libération des ions halogènes de leurs sels d'argent a été obtenue à l'aide du zinc en solution acétique.

**Literatur**

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, 4. Aufl., I. Bd. Amsterdam: Elsevier. 1954. S. 248.
[2] *C. L. Wilson*, Chem. and Ind. **59**, 378 (1940).
[3] *D. Ganassini*, Chem. Zbl. **1904**, I, 1172.
[4] *O. Heim*, ref. in *F. Feigl*, l. c. S. 246.
[5] *F. Feigl*, l. c. S. 245.
[6] *R. G. W. Hollingshead*, Oxine and Its Derivatives. London: Butterworths Scientific Publications. 1954. S. 40, 43.
[7] *Ph. W. West* und *L. Granatelli*, Analyt. Chemistry **24**, 870 (1952).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

# Trennung des Galliums von dreiwertigem Eisen mittels Ionenaustausches*

Von

**J. Korkisch** und **F. Hecht**

Mit 2 Abbildungen

*(Eingelangt am 10. Dezember 1955)*

Die bisher bekannten Trennungsmethoden des Galliums von Eisen mit Hilfe von Ionenaustauschern[1,2] sind nicht dazu bestimmt, Mikrogrammmengen Gallium von der bis zum Tausendfachen betragenden Menge Eisen und gegebenenfalls von auch vorhandenem Aluminium quantitativ zu trennen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine derartige Methode aufzufinden, die eine einfache, quantitative Mikrotrennung des Galliums von dreiwertigem Eisen gestattet, da für dieses Trennungsproblem bisher noch keine völlig befriedigende Lösung angegeben worden ist. Sie sollte unter anderem Galliumbestimmungen in Erdölwässern ermöglichen, deren Galliumgehalt im Liter wenige Mikrogramm beträgt[3]. Auch könnte sie Bestimmungen dieses Elementes in Mineralen (Bauxiten) erleichtern, die 0,001 bis 0,005% Gallium enthalten[3].

Gallium läßt sich von dreiwertigem Eisen auf einfache Weise durch Chromatographie an einem Anionenaustauscher trennen. Es bildet wie das dreiwertige Eisen in schwach salzsaurer Kaliumrhodanidlösung einen negativ geladenen Rhodanidkomplex, der wie der des Eisens quantitativ vom stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 ($SCN^-$) festgehalten wird. Die chromatographische Trennung dieser Elemente ist auf Grund der unterschiedlichen Stabilitäten und verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Rhodanidkomplexe bei der Elution mit 0,1-n Salzsäure möglich. Dabei löst sich der Galliumkomplex etwas früher als der rot gefärbte Eisenkomplex vom Austauscher ab, der sich langsam völlig rot anfärbt. Gegebenenfalls in der Probe vorhandenes Aluminiumion[4] wird, da es keinen Rhodanidkomplex bilden

* Herrn Prof. Dr. *Robert Strebinger* zum 70. Geburtstag gewidmet.

kann, schon größtenteils bei der Sorption und endgültig quantitativ beim Waschen des Harzbettes mit schwach salzsaurer Kaliumrhodanidlösung entfernt. Die Trennung des Galliums von Eisen mit der weiter unten beschriebenen Anordnung wurde in den Grenzen der Verhältnisse Ga : Fe = = 1 : 5 bis 1 : 1000 ausgeführt, wobei die Eisenmengen bis zu 1,2 mg betrugen. Die Galliumbestimmung im Eluat erfolgte fluorometrisch mittels der Azofarbstoffe Solochrom-Rot E. R. S. und Solochrom-Schwarz W. D. F. A.[5]

## I. Lösungen und Reagenzien

Ionenaustauscher: Der stark basische Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 [0,1 bis 0,3 mm; $Cl^-$] wurde bis zur fast völligen Entfernung des darin enthaltenen Eisens wie üblich[7] gereinigt und anschließend mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen.

Gallium-Standardlösungen: 0,0500 g reinstes Gallium wurden in 50 ml 3-n Salzsäure (p. a.) gelöst und davon 1 ml mit 3-n Salzsäure (p. a.) auf 100 ml aufgefüllt; 1 ml $\equiv$ 10 $\mu$g Gallium. Dieser Lösung wurden 10 ml entnommen, eingedampft, und der Rückstand mit 100 ml 0,1-n Salzsäure (p. a.) aufgenommen: 1 ml $\equiv$ 1 $\mu$g Gallium.

Eisen(III)-chloridlösung: 50 g Eisen(III)-chlorid (p. a.) wurden in dest. Wasser und 20 ml konz. Salzsäure (p. a.) gelöst; die Lösung wurde auf 1 l aufgefüllt. Die Eisenbestimmung, die durch Titration mit 0,1-n Kaliumpermanganatlösung durchgeführt wurde, ergab für 1 ml dieser Lösung 12,50 mg Eisen. 1 ml davon wurde mit 0,1-n Salzsäure (p. a.) auf 50 ml aufgefüllt: 1 ml $\equiv$ 250 $\mu$g Eisen.

Kaliumrhodanidlösung: 388 g Kaliumrhodanid (p. a.) wurden in 700 ml dest. Wasser gelöst, die Lösung filtriert und daraus durch Auffüllen auf 1 l eine 4-m Kaliumrhodanidlösung hergestellt.

1-n Salzsäure.

0,1-n Salzsäure.

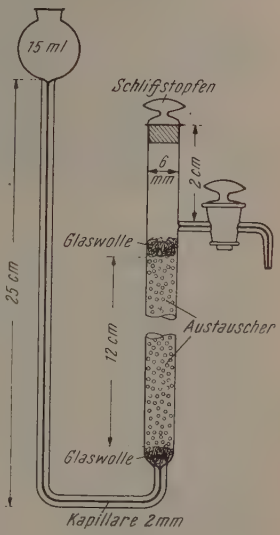


Abb. 1

## II. Apparatur

Die in Abb. 1* gezeigte Ionenaustauschersäule wurde mit dem gereinigten Austauscher gefüllt[7]. Dabei ist darauf zu achten, daß das Harzbett ziemlich fest gestopft wird, da bei der Überführung der Chloridform des Harzes in die Rhodanidform sowie auch bei der Sorption eine

* Die verwendete Apparatur stellt *im wesentlichen* eine Verkleinerung eines von *R. Klement*[6] angegebenen Makrogerätes dar.

starke Kontraktion des Harzes eintritt. Da die Entfernung des nach einer Analyse adsorbierten Eisens sehr zeitraubend ist, wurde für jeden Versuch die Säule frisch mit eisenfreiem Harz gefüllt. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug bei allen folgenden Versuchen 1 ml/min.

### III. Einfluß der Rhodanidkonzentration

Das mit 50 ml 0,1-n Salzsäure vollkommen eisenfrei gewaschene Harzbett wurde mit 16 ml einer 0,05-n salzsauren, 0,5-m Kaliumrhodanidlösung, die durch Verdünnen von 2 ml der 4-m Kaliumrhodanidlösung mit Wasser auf 8 ml unter Zusatz von 8 ml 0,1-n Salzsäure hergestellt worden war, in die Rhodanidform übergeführt. 10 ml der Gallium-Standardlösung, die 1 $\mu$g Gallium/ml enthielt, wurden zusammen mit 5 ml der verdünnteren Eisen(III)-chloridlösung (d. i. 1250 $\mu$g Fe) in einem Platintiegel zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde unter gelindem Erwärmen in 40 ml 0,1-n Salzsäure gelöst; dann wurden 30 ml Wasser zugegeben und die Lösung mit 10 ml der 4-m Kaliumrhodanidlösung versetzt. Diese Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule fließen gelassen. Hierauf wurde das Harzbett mit 16 ml der 0,05-n salzsauren, 0,5-m Kaliumrhodanidlösung gewaschen; anschließend wurde das Gallium mit 50 ml 0,1-n Salzsäure eluiert und fluorometrisch wie angegeben bestimmt.

5 ml dieses Eluats sollten 1 $\mu$g Gallium enthalten.

Analoge Versuche wurden auch mit 0,05-n salzsauren, 1- und 2-m Kaliumrhodanidlösungen, die durch entsprechende Verdünnung der 4-m Kaliumrhodanidlösung mit 0.1-n Salzsäure hergestellt worden waren, ausgeführt.

Bei obigem Versuch wie auch bei dem Versuch, bei dem eine 0,05-n salzsaure, 1-m Kaliumrhodanidlösung verwendet wurde, war das 0,1-n salzsaure galliumhaltige Eluat schwach rosa gefärbt. Bei dem anderen Versuch, bei dem die Kaliumrhodanidkonzentration 2-m war, wurde ein farbloses Eluat erhalten. Daraus geht hervor, daß eine hohe Rhodanidkonzentration die Adsorption der Eisen- und Galliumrhodanidkomplexe fördert, was zur Folge hat, daß hier die Eisenrhodanidzone einen kleineren Raum einnimmt, wodurch die darauffolgende chromatographische Trennung des Galliums von Eisen mit 0,1-n Salzsäure erleichtert wird.

Aus diesem Grunde wurde bei allen folgenden Versuchen eine 0,05-n salzsaure, 2-m Kaliumrhodanidlösung verwendet. Der Einfachheit halber soll diese Lösung fortan als „*2-m Kaliumrhodanidlösung*" bezeichnet werden.

### IV. Einfluß der Salzsäurekonzentration bei der Sorption

Weiters wurde die Abhängigkeit der Sorption vom $p_H$-Wert der verwendeten salzsauren, 2-m Kaliumrhodanidlösung ermittelt. Konstant

waren die Rhodanid-, Gallium- und Eisenkonzentration, während die Lösungen die gemessenen $p_H$-Werte 0,35, 1,08 und 1,37 aufwiesen.

Der mit 50 ml 0,1-n Salzsäure gewaschene Austauscher wurde mit 20 ml 0,5-n salzsaurer, 2-m Kaliumrhodanidlösung, die durch Vermischen von 10 ml 1-n Salzsäure mit 10 ml 4-m Kaliumrhodanidlösung hergestellt worden war, in die Rhodanidform übergeführt. 10 ml der Gallium-Standardlösung, die 1 $\mu$g Gallium/ml enthielt, wurden mit 5 ml der Eisenlösung (d. i. 1250 $\mu$g Fe) in einem Platintiegel zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml 1-n Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit 50 ml 4-m Kaliumrhodanidlösung auf 100 ml verdünnt, wodurch eine 0,5-n salzsaure, 2-m Kaliumrhodanidlösung vom $p_H$ 0,35 resultierte. Die Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule fließen gelassen und diese anschließend mit 20 ml 0,5-n salzsaurer, 2-m Kaliumrhodanidlösung gewaschen. Hierauf wurde das Gallium mit 50 ml 0,1-n Salzsäure eluiert und fluorometrisch bestimmt.

Ganz analog wurden auch die Versuche bei den $p_H$-Werten 1,08 und 1,37, die durch entsprechende Verdünnung der 1-n bzw. 0,1-n Salzsäure mit 4-m Kaliumrhodanidlösung und Wasser eingestellt wurden, ausgeführt. Das Ergebnis dieser Trennungsversuche zeigte, daß der $p_H$-Wert von 1,37, der durch Verdünnen von 0,1-n Salzsäure mit 4-m Kaliumrhodanidlösung im Verhältnis 1 : 1 erreicht wurde, am günstigsten ist. Aus dem diesbezüglichen Versuch ging hervor, daß sich bei diesem $p_H$-Wert die Eisenrhodanidzone während der Sorption am wenigsten nach oben (s. Abb. 1) ausbreitete, so daß hier zum Unterschied von den beiden anderen Versuchen das 0,1-n salzsaure Galliumeluat vollkommen farblos blieb.

## V. Einfluß des $p_H$ bei der Elution

Der mit 50 ml 0,1-n Salzsäure gewaschene Austauscher wurde mit 20 ml der „2-m Kaliumrhodanidlösung" (vgl. S. 1232) in die Rhodanidform übergeführt. 10 ml der Gallium-Standardlösung, die 1 $\mu$g/ml enthielt, wurden zusammen mit 5 ml der Eisen(III)-chloridlösung (d. i. 1250 $\mu$g Fe) in einem Platintiegel zur Trockne eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wurde unter gelindem Erwärmen in 50 ml 0,1-n Salzsäure gelöst; die Lösung wurde mit 50 ml 4-m Kaliumrhodanidlösung verdünnt. Diese Lösung wurde mit derselben Geschwindigkeit, wie in IV angegeben, durch die Säule geschickt, die dann mit 20 ml „2-m Kaliumrhodanidlösung" gewaschen wurde. Das Gallium wurde anschließend mit 1-n Salzsäure eluiert, wobei schon nach Durchgang von 10 ml dieser Säure Eisen im Eluat auftrat. Bei den beiden anderen, analog durchgeführten Versuchen wurde das Gallium mit 0,5-n und 0,1-n Salzsäure eluiert. Wie diese Versuche zeigten, verlief nur die Elution des Galliums mit 0,1-n Salzsäure insofern zufriedenstellend, als hier selbst nach Durchgang

von 50 ml 0,1-n Salzsäure im Eluat noch kein Eisen auftrat. Bei diesem Versuch wanderte die Eisenrhodanidzone langsam und gleichmäßig im Harzbett nach oben. Die Elution des Galliums mit 0,1-n Salzsäure hat den weiteren Vorteil, daß man dem Eluat unmittelbar aliquote Teile entnehmen und darin das Gallium fluorometrisch bestimmen kann.

## VI. Einfluß von Fremdionen

Da man, wie von *Bradacs*, *Feigl* und *Hecht*[3] angegeben, für die Aufarbeitung der Proben vor der Extraktion der Lösung mittels mit 6-n Salzsäure gesättigten Äthers die Lösung zur Reduktion der Hauptmenge des Fe(III) durch einen Silberreduktor schicken und anschließend zur vollständigen, bleibenden Reduktion des Eisens eine gesättigte Titan(III)-chloridlösung zugeben kann, ist die Anwesenheit von die Trennung störenden Fremdionen in den auf S. 1230 angegebenen Untersuchungsmaterialien unwahrscheinlich. Der Ätherextrakt enthält nur das Gallium. geringe Mengen dreiwertiges Eisen und vielleicht Spuren Aluminium.

## VII. Arbeitsvorschrift zur Trennung des Galliums von Eisen(III) (und Aluminium)

### *1. Vorbehandlung des Harzbettes*

Das mit 50 ml 0,1-n Salzsäure gewaschene Harzbett wird mit 20 ml „2-m Kaliumrhodanidlösung" in die Rhodanidform übergeführt.

### *2. Sorptionsvorgang*

Der Eindampfrückstand der Gallium und Eisen enthaltenden Lösung, der höchstens 1,25 mg Eisen und 15 $\mu$g Gallium enthalten darf, wird unter gelindem Erwärmen in 50 ml 0,1-n Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit 50 ml 4-m Kaliumrhodanidlösung versetzt und dann mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule fließen gelassen. Beträgt der Eisengehalt des Rückstandes nur die Hälfte oder noch weniger als den obigen Höchstwert, so kann, wie aus Kurve II der Abb. 2 ersichtlich ist, die bestimmbare Galliummenge bis zu 100 $\mu$g betragen.

### *3. Waschen des Harzbettes*

Das Harzbett wird anschließend mit 20 ml der „2-m Kaliumrhodanidlösung" gewaschen. Bei Proben, die möglicherweise selbst nach der Extraktion mit Äther noch etwas Aluminium enthalten können (Bauxite), empfiehlt es sich, das Harzbett mit 50 ml dieser Lösung zu waschen, damit alles Aluminium quantitativ entfernt wird. Wie diesbezügliche Versuche ergaben, lassen sich mit 50 ml dieser Lösung bis zu 2 mg Aluminium quantitativ abtrennen.

### *4. Elution des Galliums*

Hierauf wird das Gallium, wenn der Rückstand höchstens 1,2 mg Eisen und nicht mehr als 15 $\mu$g Gallium enthält, mit 50 ml 0,1-n Salzsäure eluiert. Ist der Eisengehalt wesentlich geringer, so können bis zu 100 $\mu$g Gallium, wie aus Kurve II der Abb. 2 hervorgeht, praktisch quantitativ mit 100 ml 0,1-n Salzsäure eluiert werden, ohne daß Eisen mit ins Eluat gelangt. Bei größerem Eisengehalt als 1,25 mg muß das Eluat noch einmal unter den gleichen Versuchsbedingungen durch die mit frischem

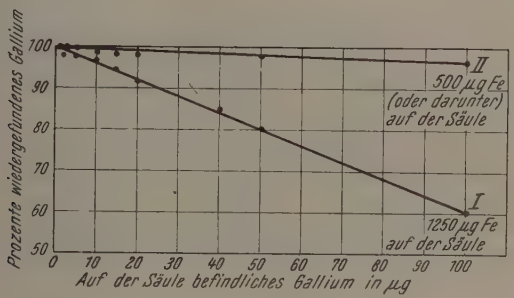



Abb. 2

Harz gefüllte Säule geschickt werden. Das Eluat enthält neben dem in 0,1-n Salzsäure befindlichen Gallium noch Kaliumrhodanid, aus dem sich nach längerem Stehenlassen der Lösung Schwefelwasserstoff bildet, so daß tunlichst sofort nach Beendigung der Elution bzw. nach gegebenenfalls notwendiger Konzentrierung des Eluats die quantitative Bestimmung des Galliums durchzuführen ist.

### *5. Konzentrierung des Eluats*

Eine Konzentrierung des 0,1-n salzsauren Eluats ist dann angezeigt, wenn es weniger als 5 $\mu$g Gallium enthält. Das Eluat wird am schonendsten, das heißt unter Vermeidung einer Zersetzung des darin enthaltenen Kaliumrhodanids, im Vakuum eingedampft. Zu diesem Zwecke wird das Eluat in einen 50-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffaufsatz gespült und nach Anlegen eines Wasserstrahlvakuums unter Verwendung einer Ultrarotlampe vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wird in 20 ml 0,1-n Salzsäure gelöst und in eine trockene Eprouvette gebracht. Dieser Lösung werden dann aliquote Teile entnommen und deren Galliumgehalt fluorometrisch bestimmt. Beträgt der Galliumgehalt des Eluats mehr als 5 $\mu$g, so können diesem unmittelbar aliquote Teile entnommen und zur Messung verwendet werden. Zur Feststellung, ob

das Eluat einzudampfen ist, werden diesem 5 ml entnommen und der Galliumgehalt mittels Solochrom-Schwarz W. D. F. A. im Konzentrationsbereich von 0 bis 1 $\mu$g Gallium pro 10 ml Pufferlösung bestimmt[5]. Ist weniger als 0,5 $\mu$g Gallium anwesend, so muß das Eluat nach obiger Vorschrift konzentriert werden.

### *6. Quantitative Bestimmung des Galliums*

Bei allen unter III, IV und V ausgeführten Versuchen und jenen, die die Kurven I und II der Abb. 2 lieferten, erfolgte die quantitative Bestimmung des Galliums im Eluat fluorometrisch mittels der Azofarbstoffe Solochrom-Rot E. R. S. bzw. Solochrom-Schwarz W. D. F. A.[5] Wie aus Kurve I hervorgeht, ist bei Anwesenheit der maximalen Eisenmenge von 1,25 mg das Gallium im Konzentrationsbereich von 0 bis 15 $\mu$g zu 96 bis 98% mit 50 ml 0,1-n Salzsäure vom Eisen abtrennbar, was innerhalb der Meßgenauigkeit der verwendeten fluorometrischen Methode liegt. Aus Kurve II ist weiters ersichtlich, daß bis zu 100 $\mu$g Gallium von 0,5 mg oder weniger Eisen abgetrennt werden können. Das im Eluat immer anwesende Kaliumrhodanid stört die fluorometrische Endbestimmung des Galliums nicht.

## Zusammenfassung

Es wurde eine einfache, quantitative Trennung von Mikrogrammmengen Gallium von der bis zum Tausendfachen betragenden Menge Eisen durch Ionenaustausch-Chromatographie am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der unterschiedlichen Stabilität und Wanderungsgeschwindigkeit der Rhodanidkomplexe dieser Elemente bei ihrer Elution mit 0,1-n Salzsäure, wobei das Gallium vor dem Eisen ins Eluat übergeht.

## Summary

A new method was developed for a simple quantitative separation of microgram quantities of gallium from amounts of iron a thousand times as great. The method is based on ion exchange chromatography on strongly basic anion exchanger Amberlite I. R. A.-400. The basis of the method is the divergent stability and migration velocity of the thiocyanate complexes of these elements when eluted with 0.1 N hydrochloric acid. The gallium precedes the iron in the eluate.

## Résumé

Mise au point d'une séparation simple et quantitative de masses de gallium de l'ordre de grandeur du microgramme de masses de fer pouvant être mille fois plus élevées, par chromatographie par échange d'ions. On emploie à cette fin un échangeur d'anions fortement basique: l'amberlite I. R. A.-400.

Le principe de la méthode repose sur les différences de stabilité et de vitesse de migration des sulfocyanures complexes de ces éléments lors de leur élution par l'acide chlorhydrique 0,1 N: le gallium passe en effet dans l'éluat avant le fer.

### Literatur

[1] *R. Klement*, Z. analyt. Chem. **145**, 325 (1955).
[2] *E. Blasius*, Z. analyt. Chem. **143**, 257 (1954).
[3] *L. K. Bradacs, F. Feigl* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 269.
[4] *H. Teicher* und *L. Gordon*, Analyt. Chemistry **23**, 930 (1951).
[5] *I.-M. Ladenbauer, J. Korkisch* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1076.
[6] *R. Klement*, Z. analyt. Chem. **145**, 9 (1955).
[7] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. S. 95.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

# Papierchromatographische Trennung des Galliums von Eisen, Titan und Aluminium und seine fluorometrische Bestimmung mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin*

Von

**O. Slama und Inge-Maria Ladenbauer**

Mit 3 Abbildungen

*(Eingelangt am 27. Dezember 1955)*

Für die Abtrennung des Galliums von einem großen Teil der übrigen Elemente wird mit Erfolg die Extrahierbarkeit des Galliumchlorids mit Diäthyläther aus einer 6-n salzsauren Lösung angewendet. Eisen wird dabei durch Zugabe von Titan(III)-chloridlösung in die zweiwertige Form übergeführt, die bekanntlich nicht mit Äther extrahierbar ist[1]. Da sich aber im Ätherextrakt immer noch spurenweise Eisen vorfindet, versuchten wir eine Trennung dieser kleinen Eisenmengen und gegebenenfalls bei der Extraktion mitgeschleppter Titan- und Aluminiumspuren von Gallium auszuarbeiten. Wir entwickelten zu diesem Zwecke eine papierchromatographische Methode.

## I. Arbeitstechnik

Es wurde dieselbe Apparatur verwendet, die *Ladenbauer* und *Slama*[2] sowie *Ladenbauer*, *Bradacs* und *Hecht*[5] bei ihren Arbeiten über die Papierchromatographie des Germaniums benutzt hatten. Es wurde eindimensional absteigend auf 4 cm breiten und 30 cm langen Papierstreifen chromatographiert. Als Papiersorte diente das Filterpapier von Schleicher und Schüll Nr. 2043b (rauh). Der Streifen wurde eine Stunde zur Sättigung mit dem Lösungsmitteldampf in den Zylinder eingehängt. Nach dem Sättigen wurden die Streifen in den Trog so eingehängt, daß 1 cm des oberen Randes umgebogen war und in diese Kante eine geschliffene Glasplatte zur Beschwerung gestellt werden konnte. Die Laufzeit der Chromatogramme variierte von 6 bis 40 Stunden.

* Herrn Prof. Dr. *Robert Strebinger* zum 70. Geburtstag gewidmet.

## II. Versuche mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen

Wir verwendeten vorerst das von *Arden*, *Burstall*, *Davies*, *Lewis* und *Linstead*[3] für eine Trennung von Aluminium, Indium und Gallium angegebene Gemisch Butanol-10gew.-%ige Salzsäure. Für eine Trennung des Galliums von Eisen erwies es sich jedoch nicht geeignet, da das Gallium bei Gegenwart größerer Eisenmengen langsamer wandert, als dies bei einer reinen Galliumlösung der Fall ist. Auch mit dem Lösungsmittelgemisch Butanol-10gew.-%ige Salpetersäure ist keine Eisen-Gallium-Trennung erzielbar.

Das Gemisch Cyklohexanon-10gew.-%ige Salzsäure ist ebenfalls ungeeignet, da Aluminium, Gallium und Titan wohl am Startpunkt stehen bleiben, während das Eisen zwar ziemlich weit wandert, aber durch Schwanzbildung eine Trennung unmöglich macht. Ebenso zeigten sich folgende Lösungsmittelgemische als unbrauchbar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Tetrachlorkohlenstoff- | 10gew.-%ige | | Salzsäure |
| Cyklohexanon- | 10 | „ | Salpetersäure |
| Petroläther- | 10 | „ | Salzsäure |
| Xylol- | 10 | „ | „ |
| Schwefelkohlenstoff- | 10 | „ | „ |

In allen diesen Lösungsmittelgemischen bleiben sämtliche Ionen am Startpunkt stehen.

## III. Trennung des Galliums von Eisen, Titan und Aluminium

In einer Arbeit von *Pollard*[4] wurden die $R_f$-Werte einer Reihe von Kationen für das Lösungsmittelgemisch Butanol-Eisessig-Acetessigester-Wasser bei Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1 bestimmt.

Tabelle 1. $R_f$-Werte nach *Pollard*

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | 0,125 | Cd | 0,273 | Al | 0,10 | Co | 0,205 |
| Hg(I) | 0,11 | As | 0,11 | Cr | 0,623 | Ni | 0,20 |
| Pb | 0,178 | Sn(II) | 0,085 | Fe(III) | 0,69 | | |
| Hg(II) | 0,83 | Sn(IV) | 0,10 | Zn | 0,33 | | |
| Cu | 0,605 | Sb | 0,10 | Mn | 0,25 | | |

Von dieser Grundlage ausgehend bestimmten wir mit dem von *Pollard* angegebenen Lösungsmittelgemisch: 50 Raumteile n-Butanol, 10 Raumteile Eisessig, 5 Raumteile Acetessigester und 35 Raumteile Wasser unter Verwendung des Filterpapieres von Schleicher und Schüll Nr. 2043 b (rauh) die $R_f$-Werte von Eisen, Aluminium, Titan und Gallium. Bei einer Laufzeit von 6 Stunden erhielten wir folgende Werte:

Fe : 0,281 Al : 0,089 Ti : 0,066 Ga : 0,242.

Es zeigte sich somit dieselbe Erscheinung, die schon *Ladenbauer*, *Bradacs* und *Hecht*[5] bei der Papierchromatographie des Germaniums festgestellt

hatten: Die $R_f$-Werte liegen bei Verwendung des Papieres von Schleicher und Schüll durchwegs niedriger als bei Papier von Whatman. Im Falle des von uns verwendeten Lösungsmittelgemisches macht sich diese Verkleinerung des $R_f$-Wertes vor allem bei dem großen $R_f$-Wert des Eisens bemerkbar, wodurch die $R_f$-Werte bedeutend zusammenrücken. Es war daher von Anfang an klar, daß bei Verwendung des Filterpapiers von Schleicher und Schüll 2043b (rauh) eine Trennung des Galliums von Cadmium, Zink, Mangan, Cobalt und Nickel nicht möglich ist und daß wir auch bei der praktisch sehr wichtigen Fe-Al-Ga-Ti-Trennung zu sehr großen Laufzeiten überzugehen hätten. Wir chromatographierten daher eine Mischung dieser letztgenannten Ionen durchlaufend viele Stunden und fanden, daß nach einer Laufzeit von 40 Stunden die Trennung des Galliums von Eisen, Aluminium und Titan vollkommen ist. Entwickelt wurden die Chromatogramme durch Besprühen mit einer Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) für Eisen, einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von 8-Hydroxychinolin für Titan und einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Alizarin für Gallium und Aluminium.

## IV. Verunreinigungen des Chromatographierpapieres

Bei den weiteren Versuchen zur anschließenden quantitativen Bestimmung des so abgetrennten Galliums stießen wir auf große Schwierigkeiten. Wir eluierten den ausgeschnittenen Papierstreifen mit 0,1-n Salzsäure und versuchten, darin das Gallium fluorometrisch sowohl mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin nach *Ladenbauer* und *Slama*[6] als auch mit den Azofarbstoffen Solochrom Red E. R. S. und Solochrom Black W. D. F. A. nach *Ladenbauer*, *Korkisch* und *Hecht*[7] zu bestimmen. Dies gelang jedoch nie, da immer ein zunächst unbekannter Stoff störte, indem er Fluoreszenzlöschung bewirkte. Das gleiche Ergebnis erhielten wir, als wir den Papierstreifen mit einem Gemisch von 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml konz. Salpetersäure feucht veraschten, den Abrauchrückstand mit 0,1-n Salzsäure aufnahmen und anschließend die fluorometrische Bestimmung vornehmen wollten. Um festzustellen, woher dieser Störeinfluß komme, veraschten wir einmal einen mit Lösungsmittelgemisch getränkten Papierstreifen, ein zweitesmal das unbenützte Papier selbst. In *beiden* Fällen trat der störende Faktor auf. Damit war erwiesen, daß sich diese Verunreinigungen im Papier selbst befinden. Wir versuchten nun, das Gallium nach einer Vorschrift von *Willard* und *Fogg*[8] kolorimetrisch mit Chinalizarin zu bestimmen. Gallium zeigt mit diesem Reagens in einer Lösung vom $p_H$ 5 eine rötliche Farbe. Die von uns erhaltenen Lösungen zeigten jedoch blauviolette Farbe, die auch bei Gegenwart von Natriumfluorid bestehen blieb. Dieser Befund sprach in erster Linie für die Anwesenheit von Kupfer, aber auch von Eisen. Wir konnten dann auch neben Eisen, das durch Rosafärbung einer Kaliumrhodanidlösung

nachgewiesen worden war, in unserer Probelösung Kupfer mit Diäthyldithiocarbaminat nach einer Vorschrift von *Haddock* und *Evers*[9] nachweisen. Hierbei arbeiteten wir in einer ammoniumcitrathaltigen Lösung, um den störenden Einfluß des Eisens auszuschließen. Eine Bestätigung unserer Ergebnisse fanden wir in einer jüngst erschienenen Arbeit von *Romminger*[10], in der darauf hingewiesen wurde, daß mehrere untersuchte Sorten Chromatographierpapier Kupfer und Eisen enthielten.

Wir versuchten deshalb, das Papier vor der Verwendung in geeigneter Weise auszulaugen. Zu diesem Zweck behandelten wir es erst 12 Stunden mit 0,1-n Salzsäure, dann 24 Stunden mit Wasser. Danach war der Störeffekt wohl etwas geringer, aber eine Galliumbestimmung mit den genannten Methoden nach wie vor unmöglich. Auch das von *Romminger* vorgeschlagene Auslaugen mit dem Lösungsmittelgemisch führte in diesem Fall zu keinem Erfolg. Zuletzt wurde das Papier vor der Benützung mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff und anschließend mit reinem Tetrachlorkohlenstoff ausgelaugt, doch kamen wir auch auf diesem Wege zu keinem positiven Ergebnis. Nachdem einerseits *Romminger* die Verunreinigungen im Whatmanpapier, anderseits wir selbst im Papier von Schleicher und Schüll festgestellt hatten, untersuchten wir auch ein aus Schweden erhaltenes Filterpapier der Marke „Munktell OB". Das Ergebnis war jedoch dasselbe wie bei den anderen Filterpapieren.

### V. Fluorometrische Galliumbestimmung mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin in Gegenwart kleiner Mengen von Eisen und Kupfer

Es gelang uns schließlich eine Abänderung unserer bisherigen Methode zur Galliumbestimmung[6] dahingehend, daß eine Bestimmung des Galliums in Gegenwart der aus dem Papier eingeschleppten Verunreinigungen dennoch möglich wurde. Dabei gingen wir von ähnlichen Bedingungen aus, wie sie *Kassner* und *Ozier*[11] für eine kolorimetrische Aluminiumbestimmung in Gegenwart kleiner Eisen- bzw. Kupfermengen mit 8-Hydroxychinolin beschreiben, indem in alkalischem Medium bei $p_H = 9$ gearbeitet wurde. Die Empfindlichkeit wird so zwar geringer als bei unserer ersten Methode[6], dafür aber gehen kleine Mengen von Eisen und Kupfer nicht in die Chloroformschicht über, sondern bleiben bei diesen Bedingungen in der wäßrigen Phase.

*Arbeitsvorschrift*

5 ml der neutralen oder ganz schwach sauren Galliumlösung werden mit 0,04 g Weinsäure und dann mit 0,2 ml einer 3%igen Lösung von Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach einigen Minuten fügt man 1 ml einer gesättigten wäßrigen Natriumsulfitlösung und nach einigen weiteren Minuten 1 ml einer Natriumcyanidlösung (1,3 g Natriumcyanid in 5 ml Wasser gelöst) zu. Man versetzt weiters mit 0,2 g Ammoniumnitrat,

hierauf mit 0,1 ml der Dibromoxinlösung (0,25 g Reagens + 20 ml konz. Salzsäure mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt), schüttelt in einem kleinen Reagensfläschchen 60 Sekunden mit 5 ml redestilliertem Chloroform und mißt die Fluoreszenzintensität im Fluorometer von Kipp & Zonen, Delft, unter Verwendung von B 2-Filtern. Der Meßwert bleibt praktisch unverändert, unabhängig davon, ob man sofort oder erst nach 20 bis 30 Minuten mißt. Nach dieser Methode konnte das Gallium nach vorangehender papierchromatographischer Abtrennung von Eisen bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung des Galliums nach der Ätherextraktion ohne anschließende Papierchromatographie ist nicht möglich, da dabei noch zuviel Eisen vorhanden ist.

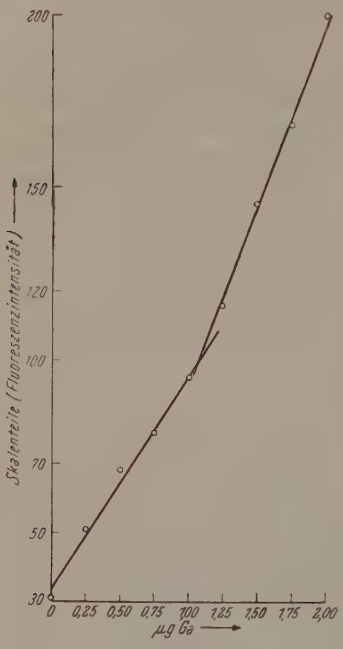



Abb. 1

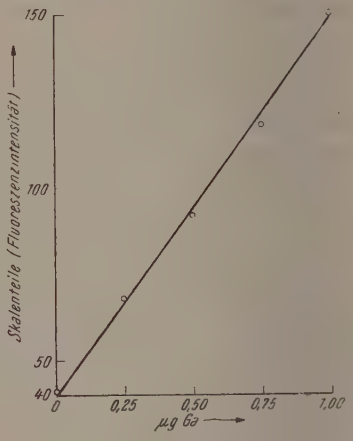



Abb. 2

Für die Aufnahme einer Eichkurve geht man folgendermaßen vor: Der Skalenwert für 2 µg Gallium wird bei der Galvanometerempfindlichkeit V auf 200 eingestellt und die übrigen Werte bei derselben Empfindlichkeit gemessen. Die Eichkurve verläuft von 0 bis 1 µg gerade, weist dort einen kleinen Knick auf und ist von 1 bis 2 µg unter einem etwas größeren Neigungswinkel wieder gerade gestreckt (Abb. 1).

Für Bestimmungen zwischen 0 und 1 µg Gallium ist es vorteilhafter, den Wert von 1 µg bei einer Galvanometerempfindlichkeit von V auf 150 Teilstriche (das ist in diesem Fall der höchstmögliche Wert) einzustellen und danach die anderen Proben zu messen (Abb. 2).

Es empfiehlt sich, die Lösung des Dibromoxins erst eine Woche nach ihrer Bereitung zu verwenden, da vorher die Meßwerte ziemlichen Schwankungen unterliegen.

*Störeinflüsse:* Wir stellten fest, daß Eisen(III) und Kupfer die beschriebene Galliumbestimmung nicht stören, wenn ihre Menge 50 $\mu$g nicht übersteigt. Aluminium erhöht die Fluoreszenz dagegen schon bei Gegenwart einiger Mikrogramm. Wir setzten einer Lösung, die 1 $\mu$g Gallium enthielt, jeweils 60 $\mu$g des betreffenden Ions zu und erhielten folgende Meßwerte (1 $\mu$g Gallium ohne Begleiter: 150 Teilstriche): 1 $\mu$g Gallium + 60 $\mu$g Kupfer: 157 Teilstriche; 1 $\mu$g Gallium + 60 $\mu$g Eisen: 138 Teilstriche; 1 $\mu$g Gallium + 60 $\mu$g Aluminium: weit über 200 Teilstriche und daher bei dieser Empfindlichkeit nicht meßbar.

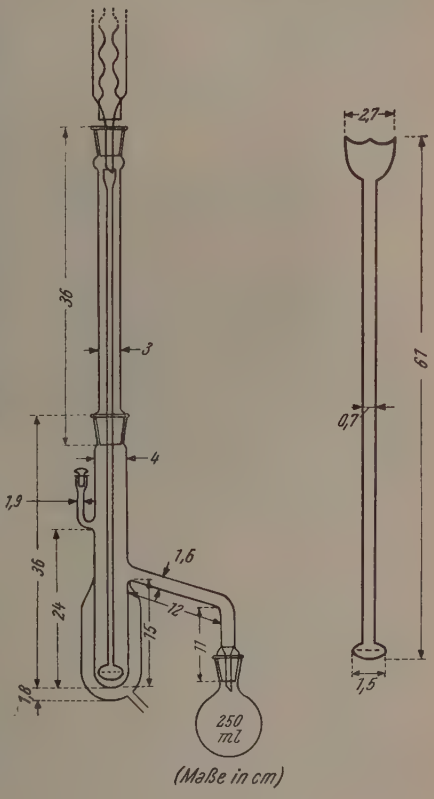


Abb. 3

## VI. Analysengang

Für eine Lösung, die neben einigen Mikrogramm Gallium ungefähr das Tausendfache an Eisen und Aluminium enthält, empfiehlt sich folgender Arbeitsgang zur Analyse und Bestimmung des Galliums:

80 ml einer 6-n salzsauren Lösung läßt man durch einen Silberreduktor tropfen, versetzt dann mit 4 ml gesättigter Lösung von Titan(III)-chlorid und extrahiert in einem von *Hahofer* und *Hecht*[12] beschriebenen Ätherextraktor (Abb. 3) 4 Stunden mit 50 ml Äther. In dem den Äther enthaltenden Kolben befinden sich 10 ml dest. Wasser. Nach beendigter Extraktion wird der Äther bei verringertem Druck weggedampft, die wäßrige Lösung in einen Platintiegel übergespült und darin zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 0,2 bis 0,3 ml 0,1-n Salzsäure aufgenommen und tropfenweise auf das Chromatographierpapier aufgetragen. Nach einer Laufzeit

von 40 Stunden entwickelt man das Leitchromatogramm mit Alizarin. Der entsprechende Papierstreifen wird ausgeschnitten und in der von *Ladenbauer* und *Slama*[2] beschriebenen Weise mit 0,1-n Salzsäure eluiert. Die Lösung wird im Platintiegel zur Trockne verdampft, mit 0,2 ml 0,1-n Salzsäure aufgenommen und das Gallium nach der oben angegebenen Methode mit Dibromoxin fluorometrisch bestimmt. Wir erhielten nach diesem Analysengang folgende Ergebnisse:

| Angewendete Menge Gallium in $\mu$g | gefundene Menge Gallium in $\mu$g |
|---|---|
| 1 | 0,95 |
| 2 | 1,92 |
| 2 | 1,88 |

Es treten also Verluste von rund 5% auf, die gegebenenfalls mittels eines Korrekturfaktors kompensiert werden können.

## VII. Bestimmung des Galliumgehaltes in Erdölsondenwässern

Die hier und in früheren Mitteilungen[1,6,7,13] dargestellten Mikromethoden für Gallium wurden mit der Zielsetzung ausgearbeitet, eine genaue, aber doch genügend rasche Bestimmung des Galliumgehaltes von Erdölsondenwässern, die zu den Lagerstättenwässern (connate waters) gehören, zu ermöglichen. Dieses analytische Problem kann nunmehr als gelöst betrachtet werden.

In Tabelle 2 sind die ersten so ausgeführten Galliumbestimmungen in Sondenwässern des Wiener Beckens* angeführt. Die Extraktion des Galliums wurde im wesentlichen nach *Bradacs*, *Feigl* und *Hecht*[1] vorgenommen, die analytische Endbestimmung des Galliums jedoch nach der in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Vorschrift ausgeführt.

Tabelle 2

| Sonde | Probenahme | Geologische Formation | Horizont Nr. | Perforation in m | Gallium in $\mu$g/l |
|---|---|---|---|---|---|
| Bockfließ 10 ... | 20. Dez. 1955 | Torton | 16 | 1656—60 | $1{,}4_2$ |
| Bockfließ 26 ... | 20. Dez. 1955 | „ | 16 | 1642—46 | $1{,}2_6$ |
| Matzen 14 ..... | 20. Dez. 1955 | „ | 12 | 1423—27 | $1{,}0_8$ |
| Schönkirchen 11 | 20. Dez. 1955 | „ | 8 | 1249—52 | $1{,}2_3$ |
| Prottes 52 ..... | 20. Dez. 1955 | „ | 8 | 1242—46 | $1{,}6_6$ |

* Für die freundliche Überlassung der Proben und ihr Interesse an unseren Untersuchungen sei den Herren Dr. *Karl Friedl*, öffentlichem Verwalter der Österreichischen Mineralölverwaltung (ÖMV), und Privatdozent Dr. *Hans Wieseneder*, Leiter des Zentrallaboratoriums der ÖMV, der beste Dank ausgesprochen.

## Zusammenfassung

Mit dem Lösungsmittelgemisch Butanol-Eisessig-Acetessigester-Wasser gelang nach einer Laufzeit von 40 Stunden eine vollkommene Trennung des Galliums von der mehrfachen Menge Eisen, Aluminium und Titan. Die anschließend versuchte quantitative Bestimmung des Galliums stieß auf Schwierigkeiten, da das verwendete Chromatographierpapier Spuren von Eisen und Kupfer enthielt. Daher wurde die fluorometrische Bestimmungsmethode für Gallium mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin so umgestaltet, daß die Bestimmung des Galliums auch in Gegenwart kleiner Eisen- und Kupfermengen möglich ist. Schließlich wird ein Analysengang für die Galliumbestimmung in Lösungen angegeben, die die tausendfache Menge an Eisen und Aluminium enthalten.

## Summary

Complete separation of gallium from several times as much iron, aluminium, and titanium was obtained by treating the mixture with a mixed solvent, made up of butanol, glacial acetic acid, acetic ester, water, for 40 hours. The subsequent attempts to make a quantitative determination of the gallium encountered difficulties because the chromatographing paper used contained traces of iron and copper. Accordingly, the fluorometric method for determining gallium with 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline was modified in such manner that gallium could be determined even when small quantities of iron and copper are present. Finally, a scheme is given for determining gallium in solutions, which contain a thousand times the quantity of iron and aluminium.

## Résumé

Il a été possible d'effectuer en 40 heures une séparation complète du gallium de quantités plusieurs fois supérieures de fer, d'aluminium et de titane à l'aide d'un mélange de solvants butanol-acide acétique-ester acetyl-acétique-eau. Les essais de dosage consécutif du gallium se sont heurtés à des difficultés résultant du fait que le papier employé pour la chromatographie contenait des traces de fer et de cuivre. En conséquence on a modifié la méthode de dosage fluorométrique du gallium à l'aide de la 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoléine pour permettre son application en présence de petites quantités de fer et de cuivre. En définitive, on donne un protocole de dosage du gallium dans des solutions qui contiennent des quantités de fer et d'aluminium mille fois supérieures.


## Literatur


[1] *L. K. Bradacs, F. Feigl* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 269. *S. Lacroix*, Analyt. Chim. Acta **2**, 167 (1948).

[2] *Inge-Maria Ladenbauer* und *O. Slama*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 903.

[3] *T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis* und *R. P. Linstead*, Nature **1948**, 162, 691.

[4] *F. H. Pollard*, Nature **1949**, 163, 292.

[5] *Inge-Maria Ladenbauer, L. K. Bradacs* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 388.

[6] *Inge-Maria Ladenbauer* und *O. Slama*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1219.

[7] *Inge-Maria Ladenbauer, J. Korkisch* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1076.

[8] *H. H. Willard* und *H. C. Fogg*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 40 (1937).

[9] *L. A. Haddock* und *N. Evers*, Analyst **57**, 495 (1932).

[10] *K. Romminger*, Pharmazie **9**, 714 (1954); durch Z. analyt. Chem. **146**, 447 (1955).

[11] *J. L. Kassner* und *M. A. Ozier*, Analyt. Chemistry **23**, 1453 (1951).

[12] *E. Hahofer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417.

[13] *J. Korkisch* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1230.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität und dem Forschungsinstitut für die Fernmeldetechnische Industrie der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-Werke A. G. „Tungsram", Budapest

# Über die Rolle der Flammentemperatur bei der flammenphotometrischen Analyse der Alkalimetalle

Von

**E. Pungor, A. J. Hegedüs, I. Konkoly Thege** und **E. É. Zapp**

Mit 10 Abbildungen

*(Eingelangt am 8. November 1955)*

## Einleitung und Problemstellung

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von *Janssen*[1], *Champion*, *Pellet* und *Greiner*[2] und besonders den systematischen Untersuchungen *Lundegårdhs*[3] förderten zahlreiche Abhandlungen unsere theoretischen und praktischen Kenntnisse auf dem Gebiet der Flammenphotometrie[4–6]. Für die Ausführung flammenphotometrischer Analysen stehen uns heute bereits zuverlässige Instrumente zur Verfügung, die grundsätzlich durch sehr fein regulierbare Gaszufuhr mit entsprechend konstruierten Präzisionsmanometern, durch unmittelbare Zerstäubung der Analysenlösung in die Flamme — was als das einfachste und mit den wenigsten Fehlerquellen behaftete Verfahren angesehen werden kann — und ferner durch die Anwendung von Prismen bzw. optischen Gittern an Stelle der optischen Filter, sowie von immer billiger und zuverlässiger werdenden Photozellen, Verstärkern und Elektronenvervielfachern — die die größere Lichtabsorption der Prismen und Gitter weitgehend kompensieren — gekennzeichnet sind.

Mangelhaft sind dagegen unsere Kenntnisse über die Vorgänge in der Flamme selbst, obwohl diese beim flammenphotometrischen Arbeiten ausschlaggebend sind. Ihre Mannigfaltigkeit erschwert oft die eindeutige Übersicht, wodurch immer wieder unerwartete, momentan nicht erklärbare Störungserscheinungen auftreten. Deshalb wird nun auf Grund eigener Arbeiten versucht, einzelne, zum Teil schon bekannte Erscheinungen der Flammenphotometrie über die Vorgänge in der Flamme zu erklären.

**Theoretische Deutung einzelner flammenphotometrischer Erscheinungen**

Verdunstung, thermische Dissoziation, Anregung und Ionisation. das heißt, alle sich in der Flamme abspielenden endothermen Teilvorgänge, schöpfen ihren Energiebedarf aus der thermischen Energie der Flamme. Deshalb sind die einzelnen Teilprozesse und damit auch die zur Messung herangezogene Lichtintensität der Flamme, wo neben den endothermen Teilvorgängen auch die exotherme Assoziation und letzten Endes auch die Selbstabsorption mit ins Gewicht fallen, stark temperaturabhängig. Eine Temperaturänderung in der Flamme bewirkt die Verschiebung der Gleichgewichte dieser Teilvorgänge. Bei zu niedriger Flammentemperatur können einige von ihnen, z. B. die thermische Dissoziation der Erdalkalialuminate, völlig ausbleiben[7,8], worauf die starke Störung der Emission der Erdalkalimetalle durch Aluminium beruht. Man kann wohl behaupten, daß viele Widersprüche in der Literatur bezüglich der Fremdstoffstörung auf die Verwendung von Flammen verschiedener Temperatur zurückgeführt werden können.

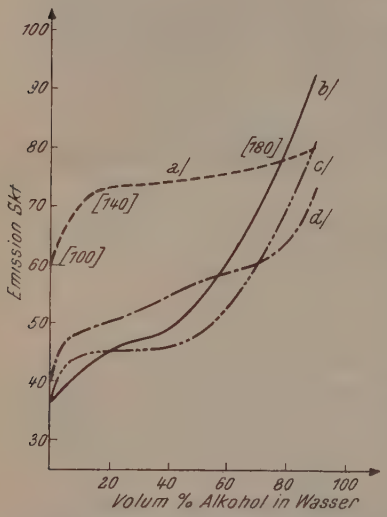



Abb. 1. Zusammenhang zwischen Emission und Alkoholkonzentration. Kurve *a* beim Zeiss-Modell III-Flammenphotometer, mit $10^{-3}$-m NaCl-Lösung und Äthylalkohol, 589 mμ, Acetylen 50 mm Wassersäule, Luftdruck 0,5 atü; Kurve *b*, *c*, *d* beim Beckman-Modell DU-Flammenphotometer mit $5 \cdot 10^{-4}$-m NaCl-Lösung, *b*) mit Methyl-, *c*) mit Äthyl-, *d*) mit Propylalkohol, Wellenlänge 589 mμ, Spalt 0,1 mm, Wasserstoffdruck 0,34 atü, Sauerstoffdruck 1,16 atü. Die in eckigen Klammern befindlichen Zahlen sind die entsprechenden Skalenteile der Kurve *a*

Die zuerst von *Beckmann* und *Waentig*[9] beobachtete, intensitätsteigernde Wirkung der Alkohole, der bekannte Alkoholeffekt der Flammenphotometrie, wird in der Literatur oft als reiner Zerstäubereffekt behandelt, obwohl er sich aus der Überlagerung mehrerer Teilvorgänge ergibt, worunter der Flammentemperatur eine nicht vernachlässigbare Rolle zugeordnet werden muß, was aus dem steilen Anstieg der Kurven *b*, *c*, *d* in Abb. 1 bei höheren Alkoholkonzentrationen unbestreitbar hervorgeht. In Abb. 1 ist die emissionserhöhende Wirkung des Äthanols beim Zeiss-Modell III-Flammenphotometer[10] (Kurve *a*), bzw. des Methyl-, Äthyl- und Propylalkohols beim Beckman-Modell DU-Flammenphotometer[11] (Kurve *b*, *c*, *d*) veranschaulicht. Dabei kann der Zeiss-Zerstäuber

als ein Vorbild für Zerstäuber mit Sprühkammern, Spiralabscheidern — oder Rohrgängen — und der Beckman-Zerstäuber als ein Vorbild für unmittelbar in die Flamme sprühende Zerstäuber angesehen werden. Beim Zeiss-Zerstäuber (Kurve *a*) spielt die Oberflächenspannung die überwiegende Rolle. Die Kurve ist einer umgekehrten, aus der Literatur bekannten Dyn. $cm^{-1}$-Alkoholkonzentrationskurve (Oberflächenspannungskurve) sehr ähnlich. Durch Alkoholzugabe wird die Oberflächenspannung der wäßrigen Analysenlösung vermindert, was die zuerst schnelle, dann langsamere Verminderung der Versprühungsarbeit, das heißt die Steigerung der Salzkonzentration in der Flamme und dadurch die Anregung einer größeren Anzahl von Atomen zur Folge hat. Gleichzeitig vermindert sich der Energieverbrauch der Verdunstung, was mit der steigenden Verbrennungswärme des Alkohol-Wasser-Gemisches zusammen zur allmählichen Steigerung der Flammentemperatur führt. Die bekannte Maximumkurve der inneren Reibung von Alkohol-Wasser-Gemischen, bzw. die Minimumkurve der Zerstäubungsgeschwindigkeit kommen bei Zerstäubern dieser Art weniger zur Geltung, weil die zum Brenner beförderte Flüssigkeitsmenge nur einen Bruchteil der versprühten Flüssigkeitsmenge ausmacht.

Beim Zerstäuberbrenner des Beckman-Modell DU-Flammenphotometers ist die anfängliche Wirkung der Oberflächenspannung ebenfalls bedeutend. Der schnelle Anstieg am Anfang der Kurve *c*, der von der Oberflächenspannungsänderung verursacht wird, müßte infolge der allmählich steigenden Verbrennungswärme und der allmählich sinkenden Verdunstungswärme in ein allmähliches, kontinuierliches Ansteigen übergehen, was jedoch in diesem Fall durch die Überlagerung der inneren Reibung merklich beeinflußt wird. Diese Deformation ist beim Methylalkohol infolge der kleineren Viskositätsänderung nicht so auffallend wie beim Äthyl- bzw. Propylalkohol. Nähme die Wasserlöslichkeit bei den höheren Alkoholhomologen nicht ab, so würden sich die Kurven immer auffallender deformieren, so daß schließlich Maximum-Minimum-Kurven entständen. Der steile Anstieg am Ende der Kurven *b*, *c* und *d* wird von der wachsenden Verbrennungswärme des Alkohol-Wasser-Gemisches bedingt. Der Emissionswert der Kurvenenden hängt von der Verbrennungswärme des betreffenden Alkohols ab, wenn man dafür sorgt, daß die Molkonzentration der Alkohole in der Flamme konstant bleibt. Wird diese z. B. von der inneren Reibung geändert — die Molkonzentration ist beim Methylalkohol viel größer wie beim Propylalkohol —, dann wird die erwähnte Reihenfolge gestört. Wenn die steigende Temperatur eine stärkere Ionisation der emittierenden Atome bzw. eine stärkere Dissoziation der emittierenden Moleküle hervorruft, so kann die größere Alkoholkonzentration in beiden Fällen eine Emissionsverminderung verursachen.

Eine Steigerung der Lichtintensität und der Flammentemperatur durch Alkoholzumischung kann prinzipiell bei allen Zerstäuberarten gemessen werden, obzwar sich die quantitativen Verhältnisse zwischen den einzelnen Teilvorgängen je nach dem angewendeten Zerstäuber einigermaßen verschieben. Die stärkere Selbstabsorption stört in einer Flamme, deren Volumen durch Mitversprühen von Alkohol vergrößert würde, nicht oder nur sehr wenig. Will man bei flammenphotometrischen Analysen Alkohole verwenden — Methylalkohol ist dazu am wenigsten geeignet —, muß man die dem Zerstäuber angepaßte, einwandfreie Alkoholkonzentration vorher bestimmen, weil bei den Alkoholkonzentrationen, die zu einem steileren Kurvenabschnitt gehören, größere Fehlermöglichkeiten gegeben sind.

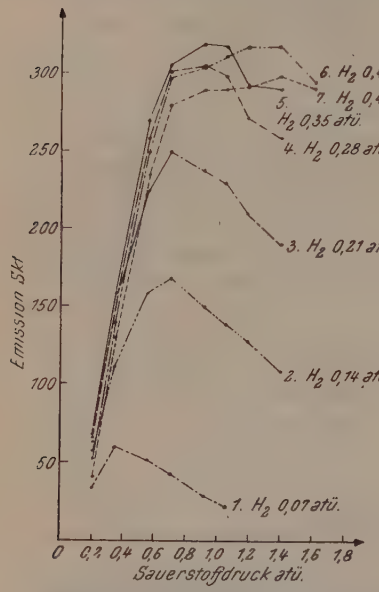
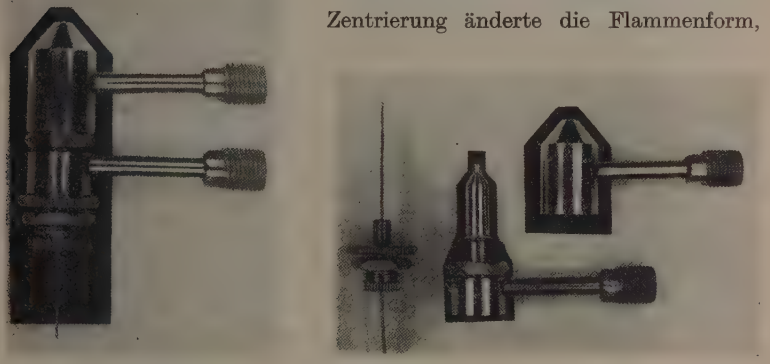



Abb. 2. Zusammenhang zwischen Emission und Sauerstoffüberdruck bei verschiedenen Wasserstoffüberdrücken, mit Beckman-Modell DU-Flammenphotometer und $10^{-3}$ Mol/l KCl-Lösung aufgenommen, Wellenlänge 770 mμ, Spalt 0,1 mm

Schließlich seien noch einige aus der Literatur bekannte Gesetzmäßigkeiten erwähnt, die ebenfalls auf die wichtige Rolle der Flammentemperatur hinweisen. Bei den bekannten Emissionsdruckkurven, die für den Fall unseres Beckman-Modell DU-Flammenphotometers in Abb. 2 wiedergegeben sind — die Kurven haben beim Zeiss-Apparat dieselbe Form[12] — und für die Auswahl der am besten geeigneten Brenn- und Zerstäubergasdrücke dienen, muß die Hauptrolle neben der Zerstäubungsgeschwindigkeit ebenfalls der Flammentemperatur zugeschrieben werden. Im aufsteigenden Teil der Kurven wird die Flammentemperatur bei konstantem Wasserstoffdruck durch die Zufuhr steigender Sauerstoffmengen erhöht, bis die günstigste Knallgasmischung erreicht ist. Überschüssiger Sauerstoff und die damit steigende Zerstäubungsgeschwindigkeit kühlen die Flamme immer stärker ab, wodurch die Emission abnimmt. Die Feststellung der günstigsten Gasmischung muß für jedes neue Flammenphotometer bzw. für jeden neuen Zerstäuber eigens vorgenommen werden, weil flache Maxima die einwandfreiesten Arbeitsgebiete sind und die quantitativen Verhältnisse nicht nur von der Zerstäuberart

abhängen, sondern auch bei Zerstäubern gleicher Ausführung verschieden sein können. Vollständig identische quantitative Zusammenhänge können bei Zerstäubern gleicher Ausführung nur dann erreicht werden, wenn man bei ihrer Anfertigung für genaueste Einhaltung der Maße sorgt.

Als sich die Glas-Metallverbindung der Palladiumkapillare unseres Beckman-Brenners infolge Korrosion und mechanischer Beanspruchung lockerte und dadurch die Anfertigung eines neuen Zerstäubers notwendig wurde, konstruierten wir einen Zerstäuber (Abb. 3) aus säurebeständigem Stahl, dessen Nickelkapillare leicht auswechselbar und während des Betriebes zentrierbar bzw. auf- und abwärts verstellbar war. Die Zentrierung änderte die Flammenform,



*a* *b*

Abb. 3 *a*, *b*. Zerstäuberbrenner aus säurebeständigem Stahl mit Nickelkapillare nach *Pungor* und *Hegedüs*[5,6]

die Verstellung, die Zerstäubungsgeschwindigkeit, was im letzteren Fall die Veränderung der Flammentemperatur und dadurch die Veränderung der Störung durch Fremdionen nach sich zog[13].

Bei Messungen von Atomlinien ist die Emissionstemperaturkurve meistens eine Maximumkurve. Der ansteigende Teil der Kurve bedeutet hier, daß die Anzahl der entsprechend angeregten Atome fortwährend wächst, und der abfallende Teil, daß immer mehr Atome ionisiert werden. Die Temperatur und die Form des Maximums hängen von den Anregungs- und Ionisationspotentialen der untersuchten Metalle ab. Zur leichteren Deutung der Zusammenhänge soll man nie außer Acht lassen, daß der Ionisationsgrad bei konstanter Temperatur umso größer ist, je kleiner die Salzkonzentration der versprühten Lösung (kleine Elektronenkonzentration in der Flamme) und der Assoziationsgrad unter gleichen Bedingungen umso größer, je größer die Salzkonzentration der versprühten Lösung ist. Ionisation und Assoziation — es ist hier fast immer von einer Rekombination die Rede — und in gewissem Maß auch die

Selbstabsorption können der Eichkurve bei stark ionisierenden Flammentemperaturen eine „S"-Form verleihen, wie das z. B. bei der Eichkurve des Caesiums der Fall ist, die in der Knallgasflamme des Beckman-Flammenphotometers im Konzentrationsgebiet von $10^{-4}$ bzw. $10^{-2}$ Grammionen/l aufgenommen wurde. Die Tatsache, daß K, Rb und Cs ihre Emission bei einer gegebenen Temperatur gegenseitig erhöhen, hängt damit zusammen, daß die genannten Alkalimetalle ihre Ionisation gegenseitig zurückdrängen.

Die obigen Darlegungen und Beispiele bekräftigen die Annahme, daß eine absichtliche und gemessene Veränderung der Flammentemperatur für analytische Zwecke vorteilhaft ausgenützt werden kann. Dies betrifft vor allem die Elemente mit niedrigem Ionisationspotential, bei denen die Erniedrigung der Flammentemperatur zur Verminderung des Ionisationsgrades und dadurch zur Aufhebung der gegenseitigen Störung führen kann. Nun sind es eben jene Elemente mit niedrigem Ionisationspotential, bei denen die Zuverlässigkeit analytischer Methoden bisher am stärksten bemängelt wurde und für die die Flammenphotometrie geschaffen wurde.

## Praktischer Teil

Die Änderung der Flammentemperatur kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Man verwendet z. B. unter sonst konstanten Bedingungen Acetylen oder Wasserstoff, Leuchtgas, Propan-Butan usw., das heißt Brenngase von verschiedener Verbrennungswärme[4,6]. Die Konstanthaltung der übrigen Bedingungen ist aber in diesem Fall sehr schwierig, weil sich das Kontinuum der Flamme je nach dem Brenngas merklich ändert und die innere Reibung der genannten Gase innerhalb weiter Grenzen schwankt. Man müßte deswegen bei gleicher Düsenöffnung wechselnde Überdrücke gebrauchen, was jedoch bei einigen Gasen wegen der verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Brennzone zum Erlöschen der Flamme führen würde. Oder man wechselt die Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe von feinen, der inneren Reibung des Gases angepaßten Düsen, die irgendwo in die Zuleitung des Brenngases eingesetzt werden bzw. mit Hilfe einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Verstellung der Brenngasöffnung am Brenner, wodurch die verschiedenen Brenngase trotz verschiedener innerer Reibung mit konstanter Geschwindigkeit in die Flamme geleitet werden können. Durch diese Maßnahmen wird die Zahl der Parameter jedoch so sehr vermehrt, daß die Auswertung der Erscheinungen schwierig, ja sogar unmöglich wird.

Eine weitere Möglichkeit für die Ausnützung verschiedener Flammentemperaturen besteht darin, daß man auf dem Spalt des Monochromators verschiedene Stellen der Flamme abbildet. Es ist bekannt, daß die Flammentemperatur längs der Flamme, über dem blauen Konus zuerst schnell ansteigt und dann allmählich wieder abnimmt[4,6]. Die Abbildung kann entweder durch eine senkrechte Verschiebung des Brenners oder

durch Verstellung des hinter der Flamme befindlichen Spiegels vorgenommen werden. Diese Methode ist darum unbrauchbar, weil das Aerosol vom Zerstäuber in verschiedene Richtungen versprüht wird, wodurch die Salzkonzentration im oberen Teil der Flamme viel kleiner ist als im unteren, was ein zu steiles Intensitätsgefälle vortäuscht. Diese Überlagerung verhindert die Auswertung der Erscheinungen.

Der gangbarste Weg ist die Änderung der Zusammensetzung des Zerstäubergases[17]. Bei der Alkalimetallanalyse kann man vorteilhaft Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff für die Zerstäubung verwenden, wobei der Sauerstoff zur Änderung der Flammentemperatur stufenweise oder kontinuierlich mit Stickstoff verdünnt wird. Die Differenz zwischen der inneren Reibung und der mittleren freien Weglänge von Sauerstoff und Stickstoff[14] ist nicht groß:

| | C | Torr | $O_2$ | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Innere Reibung | bei 20° | und 760 | 203 | 175 $\mu$P |
| Mittlere freie Weglänge | „ 20° | „ 760 | $6{,}34 \cdot 10^{-6}$ | $5{,}92 \cdot 10^{-6}$ cm |

Versprüht man demgemäß die Analysenlösung statt mit Sauerstoff mit Stickstoff, so kann man keine Veränderung der Zerstäubungsgeschwindigkeit wahrnehmen. Hiermit kann also die Flammentemperatur ohne nennenswerte Änderung des Zerstäubungsgrades variiert werden. Will man höhere Temperaturen erreichen, so benutzt man statt Wasserstoff Stadtgas (bis 2800° C), Propan-Butan (bis 2980° C) oder Acetylen (bis 3100° C) und verwendet für diese Gase entsprechend größere Austrittsöffnungen am Kopf des Brenners, damit neben konstantem Druck auch die Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten werden kann.

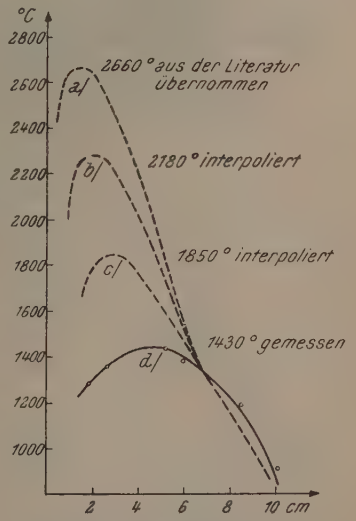



Abb. 4. Temperaturverteilung in der Flamme eines Brennerzerstäubers (Beckman-Type) bei 0,34 atü Wasserstoff (Brenngas) und 1,19 atü, *a*) reinem Sauerstoff, *b*) 70% $O_2$ und 52% $N_2$, *c*) 48% $O_2$ und 52% $N_2$; *d*) Luft (Zerstäubergas)

Die Messungen wurden mit dem Beckman-Modell DU-Flammenphotometer ausgeführt. In den Stromkreis der Photozelle wurde bei kleineren Alkalimetallkonzentrationen ein 10000-M$\Omega$-, bei höheren Konzentrationen ein 2000-M$\Omega$-Widerstand eingeschaltet. Der benutzte Zerstäuber ist aus Abb. 3 ersichtlich. Als Brenngas diente Wasserstoff, als Zerstäubergas Sauerstoff bzw. 70 Vo-

lum% $O_2$ + 30 Volum% $N_2$, 48% $O_2$ + 52% $N_2$ und 20% $O_2$ + 80% $N_2$ enthaltende Mischungen. Der Überdruck des Brenngases war, falls nicht anders erwähnt, immer 0,34 atü, jener des Zerstäubergases

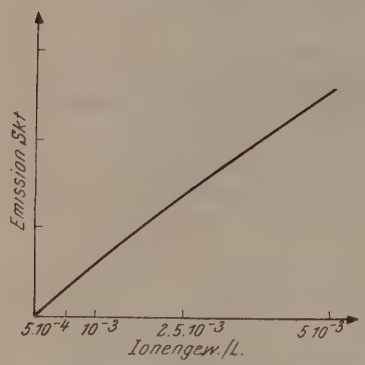



Abb. 5. Eichkurve des Lithiums bei 67 mμ, 0,34 atü $H_2$, 1,19 atü $O_2$, Spalt 0,1 mm

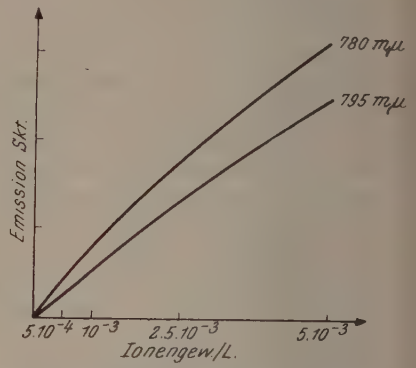



Abb. 6. Eichkurven des Rubidiums bei verschiedenen Wellenlängen, 0,34 atü $H_2$, 1,19 atü $O_2$, Spalt 0,1 mm

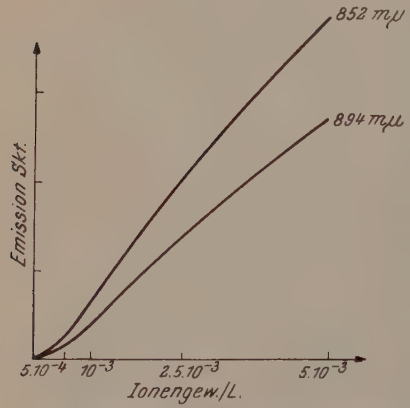



Abb. 7. Eichkurven des Caesiums bei verschiedenen Wellenlängen, 0,34 atü $H_2$, 1,19 atü $O_2$, Spalt 0,1 mm

1,16 atü. Die Flammentemperatur konnte beim 20% $O_2$ enthaltenden Zerstäubergas mit genügender Annäherung ermittelt werden. Für diesen Zweck wurde ein 2 cm² großes und 0,5 mm dickes Platinblech über dem Brenner in verschiedener Entfernung in die Flamme gebracht und seine Temperatur mit einem optischen Pyrometer gemessen*. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Platins (1774° C) konnte diese, wenn auch nicht präzise, so doch befriedigende einfache Methode bei wärmeren Flammen nicht angewendet werden, weshalb die Temperatur der Knallgasflamme aus der Literatur übernommen und diejenige der beiden anderen Mischungen durch Interpolieren festgestellt wurde. Die

* Die gemessenen Temperaturwerte sind nicht korrigiert. An der Oberfläche des Platins spielt eine katalytische Reaktion des Wasserstoffs mit Sauerstoff mit, welche nicht in Rechnung nehmbar ist. Die von uns gegebenen Temperaturwerte haben deshalb nur annähernde Gültigkeit.

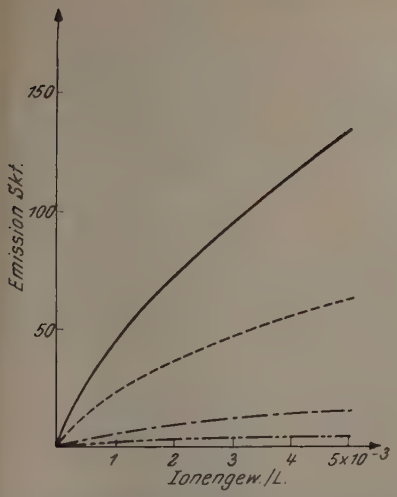



Abb. 8. Eichkurven des Natriums bei verschiedenen Temperaturen, bei 589 mμ. —— 2660° C, - - - - - - - - 2180° C, - - - - - - - 1850° C, - - - - - - - - - - 1430° C. 0,34 atü $H_2$, 1,19 atü Zerstäubergas, Spalt 0,1 mm

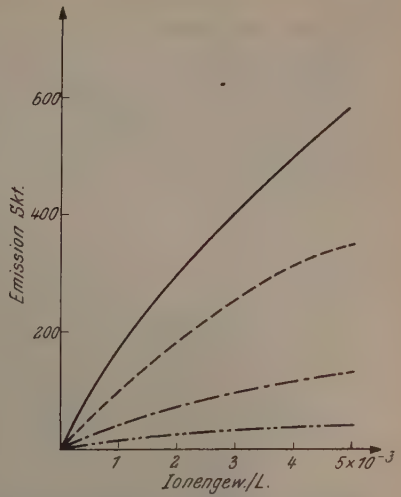



Abb. 9. Eichkurven des Kaliums bei verschiedenen Temperaturen und 769 mμ Wellenlänge. —— 2660° C, - - - - 2180° C, - - - - - 1850° C, - - - - - - - - 1430° C. 0,34 atü $H_2$, 1,19 atü Zerstäubergas, Spalt 0,1 mm

diesbezüglichen Messungen und die errechneten Werte sind in Abb. 4 wiedergegeben. Über die Gültigkeit der gestrichelten, interpolierten Kurven konnte man sich durch Messung der Temperatur der nächstwärmeren Flamme, das heißt jener Flamme, die mit 48% $O_2$ und 52% $N_2$ Zerstäubergasmischung erhalten wurde, einigermaßen vergewissern. Das Platinblech schmolz 4 cm über dem Brennerkopf zusammen, wonach die Temperatur an dieser Stelle etwas über 1774° C liegen muß. Errechnet wurde für diese Stelle 1850° C.

In Abb. 5 bis 7 sind die aus der Arbeit von *Pungor* und *Zapp*[13] übernommenen Emissionskonzentrationskurven von Li, Rb und Cs in der Knallgasflamme wiedergegeben, während die Abb. 8 bis 10 die

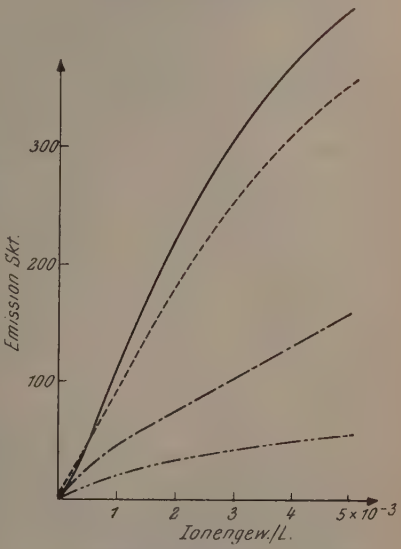



Abb. 10. Eichkurven des Caesiums bei verschiedenen Temperaturen, bei 852 mμ. —— 2660° C, - - - - - - - - 2180° C, - - - - - - - - - 1850° C, - - - - - - - - - - 1430° C. 0,34 atü $H_2$, 1,19 atü Zerstäubergas, Spalt 0,1 mm

Emissionskonzentrationskurven von Na, K und Cs in Flammen verschiedener Temperatur veranschaulichen. Weiterhin sind in den Tabellen 1 bis 6 die Werte jener Messungen angeführt, die bei den Untersuchungen über die Störung der Emission verschieden konz. CsCl-Lösungen durch Rubidium (Tabelle 1 bis 3) bzw. der Emission verschieden konz. RbCl-Lösungen durch Caesium (Tabelle 4 bis 6) erhalten wurden.

Tabelle 1. Einfluß von Rb auf die Emission des Cs bei 852 mμ
$[Cs^+] = 10^{-4}$

| $[Rb^+]$ | Emission bei Flammentemperaturen von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2660° C | 2150° C | 1850° C | 1430° C |
| — | 10 | 9 | 6 | 2,5 |
| $10^{-4}$ | 10,3 | 9 | 6 | 2,5 |
| $10^{-3}$ | 11,5 | 10,2 | 6 | 2,5 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 14,5 | 12 | 6 | 2,5 |

Tabelle 2. Einfluß von Rb auf die Emission des Cs bei 852 mμ
$[Cs^+] = 10^{-3}$

| $[Rb^+]$ | Emission bei Flammentemperaturen von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2660° C | 2150° C | 1850° C | 1430° C |
| — | 119 | 90 | 47 | 21 |
| $10^{-4}$ | 119 | 90,9 | 47,1 | 21 |
| $10^{-3}$ | 126 | 92,5 | 47,2 | 21,1 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 138 | 100 | 47,5 | 21,6 |

Tabelle 3. Einfluß von Rb auf die Emission des Cs bei 852 mμ
$[Cs^+] = 5 \cdot 10^{-3}$

| $[Rb^+]$ | Emission bei Flammentemperaturen von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2660° C | 2150° C | 1850° C | 1430° C |
| — | 500 | 355 | 159 | 66 |
| $10^{-4}$ | 502 | 360 | 159 | 66 |
| $10^{-3}$ | 513 | 364 | 161 | 66 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 540 | 375 | 163 | 66 |

Tabelle 4. Einfluß von Cs auf die Emission des Rb bei 780 mμ
$[Rb^+] = 10^{-4}$

| $[Cs^+]$ | Emission bei Flammentemperaturen von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2660° C | 2150° C | 1850° C | 1430° C |
| — | 13 | 9 | 5,5 | 2 |
| $10^{-4}$ | 13,8 | 9,5 | 5,5 | 2 |
| $10^{-3}$ | 16,9 | 12,2 | 5,9 | 2 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 19 | 14 | 6,3 | 2 |

Tabelle 5. Einfluß von Cs auf die Emission des Rb bei 780 mμ
$[Rb^+] = 10^{-3}$

| $[Cs^+]$ | Emission bei Flammentemperaturen von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2660° C | 2150° C | 1850° C | 1430° C |
| — | 130 | 86,2 | 37,2 | 11,2 |
| $10^{-4}$ | 130 | 87,8 | 37,6 | 11 |
| $10^{-3}$ | 137 | 92,7 | 37,8 | 11,2 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 152 | 101,5 | 38,7 | 11,2 |

Tabelle 6. Einfluß von Cs auf die Emission des Rb bei 780 mμ
$[Rb^+] = 5 \cdot 10^{-3}$

| $[Cs^+]$ | Emission bei Flammentemperaturen von | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2660° C | 2150° C | 1850° C | 1430° C |
| — | 445 | 295 | 107 | 33 |
| $10^{-4}$ | 450 | 298 | 107 | 33 |
| $10^{-3}$ | 459 | 298 | 108 | 33 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 480 | 310 | 111 | 33 |

Tabelle 7. Kennzeichnende Daten zur flammenphotometrischen Analyse der Alkalimetalle

| Atomart | Wellenlänge mμ | Anregungsenergie eV | Ionisationsenergie eV |
|---|---|---|---|
| Li | 670,8 | 1,85 | 5,39 |
| Na | 589,6<br>589,0 | 2,10 | 5,14 |
| K | 769,9<br>766,5 | 1,62 | 4,34 |
| Rb | 794,8<br>780,0 | 1,57 | 4,17 |
| Cs | 894,4<br>852,1 | 1,42 | 3,89 |

## Diskussion

Nach den Feststellungen von *Pungor* und *Zapp*[13] wird die Emission des Lithiums und Natriums bei den in Tabelle 7 angegebenen Wellenlängen und zwischen den analytisch brauchbarsten Konzentrationsgrenzen von den übrigen Alkalimetallen — auch bei 50fachem Überschuß — praktisch nicht gestört, obzwar ein zu großer Kaliumüberschuß die Emission von sehr verd. ($10^{-4}$ Grammionen/l) Natrium-Lösungen bis

zu einem gewissen Grad beeinflußt. Desgleichen wird die Emission des Kaliums, Rubidiums und Caesiums von Lithium und Natrium nicht gestört. Es zeigten sich jedoch starke gegenseitige Störungen bei Kalium, Rubidium und Caesium, bei denen die Emission des Kaliums — bei gleichen Konzentrationen – von Caesium stärker als von Rubidium, des Rubidiums von Caesium stärker als von Kalium und schließlich des Caesiums von Rubidium stärker als von Kalium erhöht wird. Nach Tabelle 7 wird bei einer gegebenen Flammentemperatur Caesium am leichtesten und Lithium am schwersten ionisiert. Da die Ionisationsenergie der Anfangselemente der beiden kurzen Perioden größer ist, als jene der Anfangselemente der langen Perioden, müssen sich die drei letztgenannten Elemente, von einer gegebenen Flammentemperatur beginnend, anders benehmen. Wegen der verhältnismäßig großen Ionisationsenergie werden in der Knallgasflamme Lithium und Natrium nur wenig ionisiert. Demgemäß wird ihre Atomkonzentration infolge Zurückdrängung des Ionisationsgleichgewichtes durch die Elektronen, die von den gleichzeitig anwesenden leichter ionisierbaren Alkalimetallen abgegeben wurden, nicht merklich verändert und umgekehrt üben die wenigen Elektronen, die ein schwer ionisierbares Alkalimetall abgibt, praktisch keinen meßbaren Einfluß auf die Emission des leichter ionisierbaren Metalls aus. Handelt es sich jedoch um Atome mit niedriger Ionisationsenergie, dann wird die von dem einen Metall abgegebene große Anzahl von Elektronen das Ionisationsgleichgewicht des anderen merklich zurückdrängen, was zur Erhöhung der Atomkonzentration, das heißt zur Emissionserhöhung des beeinflußten Metalls führt. Es kann selbstverständlich immer wieder nur von gegenseitigen Gleichgewichtsverschiebungen die Rede sein. Wird nun die Flammentemperatur unter sonst konstanten Bedingungen erniedrigt und damit der Ionisationsgrad der leichter ionisierbaren Alkalimetalle verkleinert, so können die besprochenen Störungserscheinungen zwischen den erwähnten Alkalimetallen im analytisch günstigsten Konzentrationsbereich vermindert bzw. aufgehoben werden, wie das aus den Tabellen 1 bis 6 deutlich hervorgeht.

In den Abb. 5 bis 10 sind die Eichkurven der Alkalimetalle, des Natriums, Rubidiums und Caesiums auch bei verschiedenen Flammentemperaturen zusammengefaßt. Im allgemeinen zeigen diese an den Atomlinien gemessenen Eichkurven keinen geradlinigen Zusammenhang zwischen Emission und Konzentration. Ihre Form ergibt sich aus der Überlagerung mehrerer Teilvorgänge. Bei demselben Alkalimetall weisen die Eichkurven mit abnehmender Wellenlänge einen immer stärker werdenden Sättigungscharakter auf. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Atome zur Emission bei einer kürzeren Wellenlänge größere Energiemengen verbrauchen, wonach bei konstanter Temperatur

und steigender Konzentration prozentuell immer weniger Atome angeregt werden. Ferner wird die thermische Dissoziation mit steigender Konzentration immer stärker zurückgedrängt und die Rekombination erhöht, was ebenfalls zur Krümmung der Eichkurve bei höheren Konzentrationen beiträgt. Schließlich bewirkt die bei den besprochenen Resonanzlinien ziemlich gleichmäßige Selbstabsorption ebenfalls eine geringgradige, doch nicht vernachlässigbare Krümmung der Eichkurven zur Abszissenachse in den höheren Konzentrationsgebieten. Die Ionisation spielt vor allem bei kleineren Konzentrationen die überwiegende Rolle, weil der Ionisationsgrad mit abnehmender Konzentration immer größer wird. Ionisation, thermische Dissoziation, Rekombination und Anregung sowie Selbstabsorption bedingen also gemeinsam die Form der Eichkurven. Ein schönes Beispiel hierfür bieten vor allem die Eichkurven des Caesiums und Rubidiums, denen die Überlagerung der erwähnten Teilvorgänge, besonders im Falle des Caesiums, eine ausgeprägte S-Form verleiht. Man sieht ferner, daß infolge von Temperaturverminderung die durch Ionisation verursachte charakteristische Form des unteren Teiles der S-Kurven in Abb. 10 verschwindet und die S-förmige Eichkurve in eine gekrümmte, Sättigungscharakter aufweisende Eichkurve übergeht. Der Sättigungscharakter der Kurven ist im allgemeinen wegen der ungenügenden Anregung und thermischen Dissoziation bei niedrigeren Temperaturen ausgeprägter als bei höheren.

Mit den Einflüssen, die von verschiedenen Anionen auf die Emission ausgeübt werden, wollen wir uns in einer folgenden Abhandlung über Flammenphotometrie der Erdalkalimetalle ausführlicher beschäftigen, weil der Anioneneffekt bei den Erdalkalimetallen viel auffallender ist. Nach *Pungor* und *Zapp*[13] muß beim Anioneneffekt die überwiegende Rolle der thermischen Dissoziation zugeschrieben werden. Wird infolge Salzbildung mit einem Anion die thermische Dissoziationskonstante erniedrigt, dann nimmt auch die Emission kleinere Werte an. Auf die Emission der Alkalimetalle üben im allgemeinen die einbasischen Säurereste (Chloride usw.) und die in der Flamme verbrennenden Anionen (Oxalate, Perchlorate usw.) einen kleineren, dagegen die mehrbasischen Säurereste (Sulfate, Phosphate usw.) einen stärkeren Einfluß aus.

Nach unseren Untersuchungen ist das Emissionsmaximum und das Störungsminimum unmittelbar über dem blauen Konus der Flamme gegeben. Unter und über dieser Stelle nimmt die Emission ab und die prozentuelle Störung durch Fremdmetalle zu. Der Grund hierfür kann in der längs der Flamme auftretenden Atomkonzentrationsdifferenz bzw. Temperaturdifferenz angenommen werden. Die zerstäubte Flüssigkeit bildet nämlich über dem Zerstäuber einen umgekehrten Nebelkegel mit ziemlich großem Öffnungswinkel, wodurch die Nebelkonzentration nach oben rasch abnimmt.

Vom analytischen Gesichtspunkt aus können Lithium und Natrium in der Knallgasflamme mit Prismen-Flammenphotometern nebeneinander und neben den übrigen Alkalimetallen praktisch störungsfrei bestimmt werden. Ferner kann eines der übrigen Alkalimetalle neben Lithium und Natrium ebenfalls ohne Beeinflussung quantitativ analysiert werden. Die praktische Ausführung solcher Alkalimetallanalysen, ihre Genauigkeit und die Fehlermöglichkeiten der Analysenmethoden sind in der Literatur ausführlich beschrieben[5,6,15]. Die übrigen Alkalimetalle stören sich gegenseitig. Was die Störung im allgemeinen anlangt, soll prinzipiell darauf geachtet werden, daß sie einerseits additiv sein kann, wenn z. B. bei der Analysewellenlänge sowohl das zu bestimmende als auch das Fremdmetall emittieren; und in solchen Fällen kann die Störung meistens rechnerisch eliminiert werden[15,16]. Anderseits muß die Störung auf physikalische, sich in der Flamme abspielende Vorgänge zurückgeführt werden und kann dann mit Eichkurven aus zusammengesetzten Lösungen nach der Methode mit inneren Standards, mit Strahlungspuffern usw.[5,6] vermindert bzw. kompensiert werden. Auf Grund unserer Versuche besteht nun in der Flammentemperaturänderung eine weitere Möglichkeit zur Beseitigung der gegenseitigen Störung zwischen den leichter ionisierbaren Alkalimetallen. In der Praxis wird dabei so verfahren, daß man nach entsprechender Eichung der Strömungsmanometer zu dem Sauerstoff 50 Volum% Stickstoff mischt und dieses Verhältnis während der Analyse bzw. während der vorangehenden Aufnahme der Eichkurven konstant hält. Allerdings muß man bei zu starker Temperaturabnahme mit einer bedeutenden Emissionsverminderung und infolgedessen mit einer Abnahme der Empfindlichkeit rechnen, was aber wegen der hohen Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Methoden meistens nicht zu sehr ins Gewicht fällt.

## Zusammenfassung

Einige Störungserscheinungen bei der flammenphotometrischen Analyse von Alkalimetallen wurden mit Rücksicht auf die Vorgänge in der Flamme theoretisch behandelt und gedeutet. Durch kontrollierte Flammentemperaturänderung konnte die Auswirkung von Anregung, Ionisation, thermischer Dissoziation und anderen Einzelvorgängen auf die Emission eingehender geklärt werden. Zur flammenphotometrischen Analyse werden unmittelbar in die Flamme sprühende Zerstäuberbrenner und Apparate mit Prismen bzw. Gittern empfohlen, weil bei solchen Einrichtungen einige schwer überblickbare, störende, kolloidchemische Parameter wegfallen. Die Sicherstellung einer ruhigeren Flamme mit Hilfe von Nebelabscheidern verliert bei Einrichtungen, die nur einen Teil der Flamme auf den 0,01 bis 1 mm breiten Spalt des Monochromators abbilden, sowieso ihren Zweck. Bei Zerstäubern mit Abscheider zeigt sich

der Alkoholeffekt, das heißt die Form der Alkoholkonzentrations-Emissionskurve als von der Oberflächenspannungsänderung abhängig, obwohl sie sich aus der Überlagerung mehrerer Parameter ergibt. Auch bei den bekannten Eichkurven, mit deren Hilfe die günstigsten Brenn- und Zerstäubergasmischungen eingestellt werden, spielt neben der Zerstäubungsgeschwindigkeit die Flammentemperatur die überwiegende Rolle.

Lithium und Natrium werden in der Knallgasflamme nur wenig ionisiert, so daß sie bei der flammenphotometrischen Analyse der Alkalimetalle nicht stören und nicht gestört werden. Kalium, Rubidium und Caesium erfahren dagegen in dieser Flamme eine bedeutende Ionisation, wodurch die Emission durch gegenseitige Zurückdrängung der Ionisation erhöht wird. Durch Zumischung von Stickstoff zu dem als Zerstäubergas benutzten Sauerstoff kann die Flammentemperatur ohne Änderung der übrigen Parameter um mehr als 1000° C herabgesetzt werden, womit die durch Ionisation verursachte Störung aufgehoben werden kann und die analytische Bestimmung der drei letzteren Elemente nebeneinander möglich wird. Die Wirkung der Flammentemperatur auf die Form der Eichkurven ist besonders beim Caesium auffallend, dessen Eichkurve infolge Temperaturerniedrigung aus einer S-förmigen in eine solche mit Sättigungscharakter übergeht. Der Anioneneinfluß wird auf die thermische Dissoziation der versprühten oder sich in der Flamme bildenden Salze zurückgeführt.

**Summary**

Several disturbing phenomena encountered in the flame photometric analysis of alkali metals were studied theoretically and explained with respect to the processes in the flame. The effect on the emission of excitation, ionization, thermal dissociation and other individual processes were cleared up to a considerable extent. Atomizing burners functioning in the immediate vicinity of the flame were recommended for flame photometric determinations, and also equipment provided with prisms or lattices, since such devices eliminate several disturbing colloid chemical parameters, which are difficult to survey. The obtaining of a quiet flame with the aid of vapor deflectors has no purpose in any case with devices which reflect only a part of the flame on the 0.01 to 1 mm wide slit of the monochromator. When the atomizing is done in connection with a deflector, the alcohol effect appears, namely, the form of the alcohol concentration-emission curve becomes dependent on the change in surface tension, although it results from the overlapping of several parameters. Likewise, in addition to the atomizing rate, the flame temperature plays the dominant role in the familiar calibration curves, with whose aid the most favorable combustion and atomizing mixtures are set up.

Lithium and sodium are only slightly ionized in the oxyhydrogen flame, so they do not interfere in the photometric determination of the alkali metas and vice versa. In contrast, potassium, rubidium and cesium undergo considerable ionization in this flame, whereby the emission is increased through mutual repression of the ionization. By mixing nitrogen with the

atomizing gas (oxygen), the flame temperature can be lowered by more than 1000° without change of the other parameters, and this averts the disturbance due to the ionization and so makes possible the analytical determination of the three latter elements. The effect of the flame temperature on the form of the calibration curves is especially striking in the case of cesium, whose calibration curve, because of temperature lowering, changes from an S-form into one having a saturation character. The anion influence is ascribed to the thermal dissociation of the sprayed salts or of those that form in the flame.

**Résumé**

Sur la base des phénomènes qui se produisent dans les flammes, on procède à une étude théorique et à une interprétation de quelques perturbations constatées lors de l'analyse des métaux alcalins par photométrie de flamme. Il a été possible de déterminer l'influence exacte de l'excitation, de l'ionisation, de la dissociation thermique et d'autres processus élémentaires par variation contrôlée de la température de flamme. Pour l'analyse photométrique les auteurs recommandent l'emploi de brûleurs pulvérisateurs permettant une projection directe dans la flamme ainsi que d'appareils à prismes ou à réseaux: on évite ainsi des perturbations imputables à des phénomènes de chimie colloïdale qu'il est difficile de discriminer. L'emploi d'un séparateur de brouillard permettant l'obtention d'une flamme calme est sans objet lorsqu'on emploie des monochromateurs de largeur de fente de 0,01 à 1 mm qui ne fournissent que l'image d'une partie de la flamme. L'effet «d'alcool» se manifeste d'autre part lorsqu'on emploie des pulvérisateurs équipés de séparateurs, dans la mesure où la forme de la courbe d'émission en fonction des concentrations alcooliques se modifie suivant les variations de la tension superficielle, bien qu'elle résulte de la superposition des effets de plusieurs paramètres. La vitesse de pulvérisation et la température de la flamme jouent également un rôle prépondérant lors de l'établissement des courbes d'étalonnages classiques qui permettent de régler à leur composition optimum les mélanges de gaz combustible et de gaz de pulvérisation.

Le lithium et le sodium étant fort peu ionisés dans la flamme du gaz tonnant, il en résulte que lors de l'analyse des métaux alcalins par photométrie de flamme ils n'apportent ni ne subissent aucune perturbation. Par contre, le potassium, le rubidium et le césium sont sensiblement ionisés dans cette flamme de sorte que l'émission est élevée par l'effet de rétrogradation réciproque de l'ionisation. L'addition d'azote à l'oxygène employé comme gaz de pulvérisation permet d'abaisser la température de la flamme à une valeur supérieure à 1000° C sans apporter de variations parmi les autres paramètres; il s'ensuit la disparition des perturbations dûes à l'ionisation et la possibilité de doser chacun des trois derniers éléments en présence des autres. L'effet de la température de flamme sur la forme de la courbe d'étalonnage est particulièrement remarquable dans le cas du césium: un abaissement de la température transforme en effet une courbe en S en une courbe correspondant à un phénomène de saturation. L'influence des anions est attribuée à la dissociation thermique des sels qui sont projetés dans la flamme ou qui s'y forment.

**Literatur**

[1] *J. M. Janssen*, C. r. acad. sci., Paris **71**, 626 (1870).

[2] *P. Champion*, *H. Pellet* und *M. Grenier*, C. r. acad. sci., Paris **76**, 707 (1873).

[3] *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Teil I und II. Jena: G. Fischer. 1929—34.

[4] *R. Mavrodineanu* und *H. Boiteux*, L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Paris: Masson. 1954.

[5] *E. Pungor* und *A. J. Hegedüs*, Magyar Kémikusok Lapja **9**, 178 und 201 (1954). Mit 375 Literaturhinweisen.

[6] *A. J. Hegedüs* und *E. Pungor*, Lángfotometria (Flammenphotometrie). Budapest: Mérnöki Továbbképzö Intézet. 1955.

[7] *T. Török*, Z. analyt. Chem. **116**, 29 (1939); **119**, 120 (1940).

[8] *W. Schuhknecht* und *H. Schinkel*, Z. analyt. Chem. **143**, 321 (1954).

[9] *E. Beckmann* und *P. Waentig*, Z. physik. Chem. **68**, 385 (1909).

[10] VEB Optik Carl Zeiss, Jena, Druckschrift CZ 32—637—1.

[11] Beckman Instruments Inc., South Pasadena, California. Bul. 167—F.

[12] *A. J. Hegedüs*, *K. Fikker* und *M. Dvorszky*, Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 334 (1953).

[13] *E. Pungor* und *E. É. Zapp*, Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 117 (1955); Hung. Chim. Acta **7**, 185 (1955).

[14] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1950.

[15] *E. Pungor* und *E. É. Zapp*, Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 421 (1955).

[16] *Gy. Gergely* und *F. P. Váradi*, Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 189 (1955).

[17] *C. G. James* und *T. M. Sudgen*, Proc. Roy. Soc. **227**, 312 (1955).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz

# Beiträge zur quantitativen „Test Tube"-Papierchromatographie*

Von

**G. Gorbach** und **H. Demmel**

Mit 4 Abbildungen

*(Eingelangt am 2. Dezember 1955)*

Obwohl die Papierchromatographie in erster Linie eine qualitative Untersuchungsmethode ist, wurden, wie die einschlägige Literatur zeigt, immer wieder Versuche unternommen, sie zu einer quantitativen Bestimmungsmethode auszubauen. Man muß sich nun einerseits im klaren sein, daß man in dieser Hinsicht an die Papierchromatographie keine zu hohen Anforderungen stellen darf, müßte sich aber anderseits doch nicht mit Schwankungen der Werte von $\pm$ 12% begnügen, wie sie bei den versuchten Methoden vielfach auftreten. Nach langen und eingehenden Versuchen, die bisher beschriebenen quantitativen Methoden zu verbessern, gelang es uns schließlich, durch Eluieren der Aminosäuren aus dem Papier mit einer 0,025%igen Ninhydrinlösung in Pyridin und nachfolgende Bestimmung im Kapillarphotometer nach *Gorbach* bedeutend genauere Ergebnisse zu erhalten. Die Ausarbeitung und Durchführung dieser Methode sei im folgenden beschrieben.

## *1. Meßkapillaren*

Der Schritt von der qualitativen zur quantitativen Papierchromatographie bringt eine Fülle von Komplikationen mit sich, die sich selten restlos bewältigen lassen, und wenn, so geht dies zumeist auf Kosten der einfachen Handhabung.

Zunächst treten apparative Schwierigkeiten auf beim quantitativen Abmessen und Aufbringen von Substanzmengen, die unter Umständen nur Bruchteile von Mikrogrammen und Mikrolitern betragen. Diese

* Herrn Prof. Dr. *R. Strebinger* zum 70. Geburtstag gewidmet!

Mengen von 0,2 bis 2 $\mu$l müssen mit einer Mindestgenauigkeit von 5% abgemessen werden. Das ist mit keiner der bei uns üblichen Büretten und Pipetten möglich. Da so feine, kalibrierte Kapillaren nicht erhältlich sind, stellten wir uns selbst solche her. Wir verwendeten dazu dickwandige Kapillarröhrchen, die über einem Schwalbenschwanzbrenner vorsichtig auf ungefähr $^1/_{10}$ ihres Außendurchmessers ausgezogen werden. Die gleichmäßigsten Stücke werden herausgeschnitten und im Mikroskop auf Konstanz des Lumens geprüft. Eine Seite der Kapillare wird spitz zugeschliffen und die Kapillare in der gewünschten Länge (7 bis 8 cm und weniger) abgeschnitten. Die Kapillaren werden dann mit der Spitze in die Lösung eingetaucht, saugen sich voll und werden durch Aufdrücken auf das Filterpapier wieder zum Ausfließen gebracht. Durch Wägen bestimmt man das Volumen der Kapillare und eicht sie durch Abmessen der Länge der Flüssigkeitssäule. Man zeichnet sich für jede Kapillare die geradlinige Eichkurve und kann daraus zu jeder gemessenen Länge das Volumen genau ablesen.

In unserem Falle hatte die Kapillare über die ganze Länge ein fast vollkommen gleichmäßiges Lumen, in dem ein Mikroliter eine Säule von etwa 3 cm Länge ausmachte. Damit läßt sich ohne weiteres eine Ablesegenauigkeit von $\pm$ 0,01 $\mu$l erzielen.

### *2. Testlösungen*

Die Testlösungen für die Aminosäuren wurden als annähernd 0,05-m Lösungen hergestellt. Dazu wurden die Aminosäuren auf der Mikrowaage eingewogen, in je 1 ml 80%iger Ameisensäure gelöst und in Schliffspitzröhrchen aufbewahrt.

### *3. Ninhydrin-Aminosäure-Reaktion*

Um Aufschluß über die Empfindlichkeit der Ninhydrin-Aminosäure-Reaktion zu erhalten, bestimmten wir deren Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration und pDa-Wert einerseits in Form einer Tüpfelreaktion, anderseits unter den Elutionsbedingungen, also im Spitzröhrchen in 2 ml einer 0,025%igen Ninhydrin-Pyridin-Lösung.

Entsprechend den Arbeitsbedingungen bei der Papierchromatographie tüpfelten wir auf dem Papier Schleicher & Schüll 2043b, und zwar in folgender Form: Von einer Verdünnungsreihe Alanin-Wasser wurden jeweils 2 $\mu$l mit der bereits erwähnten Kapillarpipette aufgetragen. Dazu kam die gleiche Menge 0,1%ige Ninhydrinlösung in Pyridin. Zur Farbentwicklung erhitzten wird die Tüpfelpapiere 10 Minuten bei 115° C und verglichen danach mit einer ebenso behandelten Blindprobe. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die gefundenen Werte.

Tabelle 1

| Berechnet für | Erfassungsgrenze | | Grenzkonzentration | | pDa | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tüpfelpapier | Spitzröhrchen | Tüpfelpapier | Spitzröhrchen | Tüpfelpapier | Spitzröhrchen |
| Alanin ... | 0,00018 | 0,3 | 1:11000000 | 1: 6700000 | 7,0 | 6,82 |
| Amino-N . | 0,000028 | 0,047 | 1:71000000 | 1:42500000 | 7,85 | 7,62 |

Zur verwendeten Bezeichnungsweise wäre daran zu erinnern, daß die Erfassungsgrenze angibt, wieviel $\mu$g mit dieser Methode noch festgestellt werden können. Die Grenzkonzentration ergibt sich aus der Beziehung

$$\text{Grenzkonzentration} = 1 : \frac{\text{Lösungsvolumen in ml} \cdot 10^6}{\text{Erfassungsgrenze in } \mu\text{g}}.$$

Sie ist das eigentliche Kriterium der Empfindlichkeit einer Reaktion und gibt das Verhältnis zwischen der zu bestimmenden Substanz und dem Lösungsmittel an. Nach *H. Malissa*[1] wird schließlich der negative Logarithmus der Grenzkonzentration als pDa-Wert bezeichnet. pDa = 6 bedeutet also eine Grenzkonzentration von 1 : 1000000. In der Tabelle sind in der zweiten Zeile auch die entsprechenden Daten für den Aminostickstoff des bei der Empfindlichkeitsbestimmung verwendeten Alanins angegeben. Während nämlich die Werte für die einzelnen Aminosäuren wegen ihres verschiedenen Molekulargewichtes naturgemäß stark verschieden sind, ist die Empfindlichkeit der Reaktion, bezogen auf den Aminostickstoff, weitgehend gleich.

Die Werte im Spitzröhrchen gelten für die mit dem Auge sichtbare Farbgrenze. Im Kapillarphotometer läßt sich die Erfassungsgrenze von Alanin ohne weiteres auf die Hälfte des obigen Wertes herabdrücken.

Die Nachweisempfindlichkeit der Tüpfelreaktion kann allerdings bei der qualitativen Papierchromatographie bei weitem nicht erreicht werden, da ja die Flecken eines Chromatogramms viel ausgedehnter sind, als ein scharf umrissener Tüpfelfleck und auch nie dieselbe örtliche Konzentration vorhanden ist. So liegt auch die Erfassungsgrenze des Alanins auf dem Chromatogramm um fast drei Zehnerpotenzen höher.

### *4. Quantitative Auswertung*

Es sind bereits verschiedene Methoden zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen bekannt. Diese versuchten wir nun auf die „Test Tube"-Papierchromatographie anzuwenden und kamen dabei zu folgenden Ergebnissen:

a) Vergleich mit einer unter gleichen Bedingungen gelaufenen Test-Reihe: Diese Methode kann bestenfalls als halbquantitativ bezeichnet werden und erfordert für jede Bestimmung eine Anzahl von Parallelchromatogrammen, da man die Standards nicht aufbewahren kann.

Ninhydrinflecke dunkeln nämlich zuerst nach und blassen später aus. Dadurch ist diese Methode nicht nur ungenau, sondern auch umständlich.

b) Ausmessen der Länge der gebildeten Flecken, die nach *Fowler*[2] dem Logarithmus der aufgebrachten Aminosäuremenge proportional ist: Da die Strömungsverhältnisse in dem nie vollkommen homogenen Papier von Fall zu Fall verschieden sind und auch die Ausgangsflecken nie genau gleich groß gemacht werden können, treten hier so große Streuungen der Werte auf, daß auch diese Methode nicht als quantitativ bezeichnet werden kann.

c) Ausmessen der Fläche der gebildeten Aminosäureflecken, die man ebenfalls nach *R. B. Fisher*[3] zum Logarithmus der Konzentration ins Verhältnis setzen kann: Zur Erprobung dieser Methode bei der „Test Tube"-Papierchromatographie verwendeten wir ein Gemisch von 2,0 ml Glycin, 3,05 mg Alanin und 3,24 mg Leucin, gelöst in 1 ml konz. Ameisensäure. Die Laufdauer der eindimensionalen Chromatogramme betrug $4^1/_2$ Stunden bei 20° C in 80%igem Propanol. Nach dem Trocknen wurden sie in eine 0,1%ige Ninhydrinlösung in Aceton getaucht, wieder 15 Minuten bei 70° C getrocknet und die entstandenen Flecken mit einem Planimeter ausgemessen.

Es sei aber an dieser Stelle gleich auf den großen Unsicherheitsfaktor dieser Bestimmung hingewiesen, der dadurch entsteht, daß die Aminosäureflecken sich nicht scharf gegen das Papier abgrenzen, sondern allmählich verlaufen. Dieser Fehler wirkt sich naturgemäß bei kleinen Flecken besonders stark aus. Die Streuung der Werte ist bei dieser Methode gegenüber den beiden vorherigen so weit vermindert, daß sich bereits Eichkurven anlegen lassen, doch ist der mittlere Fehler noch immer sehr beträchtlich; es können absolute Abweichungen bis zu 25% auftreten. Werden keine Ansprüche auf besondere Genauigkeit der Analyse erhoben, so kann diese Methode gut angewendet werden, zumal sie rasch und einfach auszuführen ist.

d) Ausmessen der Farbintensität der Flecken, die ebenfalls in einem bestimmten Verhältnis zur aufgebrachten Aminosäuremenge steht: Dies kann entweder visuell mit einem Densitograph oder objektiv mittels Photometer erfolgen. Zuerst wurde ein Graukeil-Densitograph von Zeiss verwendet. Die Versuche damit schlugen fehl, da es nicht gelang, die violette Farbe der Flecken mit dem Grau des Vergleichskeiles in befriedigende Übereinstimmung zu bringen. Außerdem unterscheiden sich die Farbintensitäten der Flecken in der Durchsicht so wenig, daß die visuelle Vergleichsmessung zu ungenau wird. Versuche mit dem thermoelektrischen Photometer von Kipp & Zonen, das zum Ausphotometrieren von Spektralaufnahmen mit Erfolg verwendet wird, mißlangen ebenfalls, da das Filterpapier ohne Rücksicht auf seine Färbung sämtliche Wärmestrahlen absorbiert.

Mit Hilfe einer lichtelektrischen Photozelle ist es hingegen möglich, die Schwächung der Lichtintensität beim Durchgang durch das gefärbte Papier direkt zu messen. Wir bauten uns dazu unter Verwendung einer Lange-Selenzelle und eines Multiflex-Galvanometers eine Photometeranordnung, über die bereits in dieser Zeitschrift berichtet wurde[4]. Dieses Kapillarphotometer erhält für diesen Zweck an Stelle der Küvette einen Streifenhalter, der es gestattet, die farbintensivste Stelle jedes Fleckes zum Photometrieren einzustellen. Das Licht durchstrahlt dabei jeweils nur einen kreisrunden Fleck von 2 mm Durchmesser.

Die Genauigkeit beim direkten Ausphotometrieren der Ninhydrin-Aminosäure-Flecken wurde an 22 Chromatogrammen mit Alanin in wechselnder Menge geprüft. Es wurde wie üblich chromatographiert, die Papierstreifen nach dem Trocknen im Streifenhalter an der Photozelle vorbeigezogen und unter Verwendung eines Lange-Gelbfilters das Intensitätsmaximum jedes Ninhydrin-Aminosäure-Fleckes gemessen. Der mittlere Fehler beträgt auch bei dieser Methode $\pm$ 11,2%. Erst bei den später durchgeführten Eluierungsversuchen fanden wir den Grund für diese relativ starke Streuung: Die Aminosäuren setzen sich auf dem Papier nur zu einem Bruchteil mit dem Ninhydrin zu einer gefärbten Verbindung um. Es ist jedoch kaum möglich, auf die Dauer alle Reaktionsbedingungen so konstant zu halten, wie es für einen vollkommen gleichartigen Verlauf der Reaktion nötig wäre.

Da die direkte Bestimmung der Farbkontraste auf dem Papier doch ziemlich ungenau ist, versuchten wir, die Flecken zu extrahieren und den gefärbten Extrakt photometrisch zu bestimmen.

Bei den verschiedenen bekannten Verfahren dieser Art werden meistens nur die Aminosäuren eluiert und im Eluat mit Ninhydrin in die blauviolette Verbindung übergeführt. Da man aber die Aminosäureflecken vorher sichtbar machen muß, entweder nach *Naftalin*[5] durch Entwickeln mit verd. Ninhydrinlösung oder durch Abrastern nach *R. A. Boissonas*[6], verliert man bereits von vornherein Substanz.

Wir versuchten nun, die Ninhydrin-Aminosäure-Verbindung auf dem Papier zu entwickeln und die gefärbte Verbindung zu eluieren. Es war verhältnismäßig schwierig, ein geeignetes Lösungsmittel für diesen Zweck zu finden, da der Farbstoff einerseits sehr stark am Papier haftet, anderseits in Lösung sehr instabil ist und leicht in braunrot gefärbte Produkte übergeht. Äthylalkohol, n-Butanol, n-Amylalkohol, n-Propan, Isopropanol, Äther, Dioxan und Aceton erwiesen sich als ungeeignet; Pyridin aber besitzt die von einem idealen Lösungsmittel verlangten Eigenschaften in hohem Maße. Die Farbflecken lösen sich bereits bei 60° binnen 15 Minuten, da durch Anlagerung von Pyridin an die saure Hydroxylgruppe des Ninhydrin-Aminosäure-Komplexes dessen Löslichkeit erhöht wird. Außerdem spaltet Ninhydrin aus Pyridin kein Ammoniak ab, das die Reaktion stören würde.

Die mit Pyridin eluierte Ninhydrin-Aminosäure-Verbindung ist blaugrün und wesentlich intensiver gefärbt als bei Verwendung jedes anderen Lösungsmittels. Auch die Reaktion zwischen Ninhydrin und Aminosäure findet in einer Pyridinlösung schon bei 60° und nahezu spontan statt, wogegen bei einer wäßrigen Lösung längeres Kochen erforderlich ist. Nachteilig bei der Verwendung von Pyridin ist nur sein durchdringender Geruch. Alle Versuche dieser Art führten wir mit Pyridin p. a. der Firma Mallinkrodt aus. Bei unserem Verfahren entwickelten wir die Chromatogramme unter konstanten Bedingungen durch Eintauchen in eine 0,1%ige

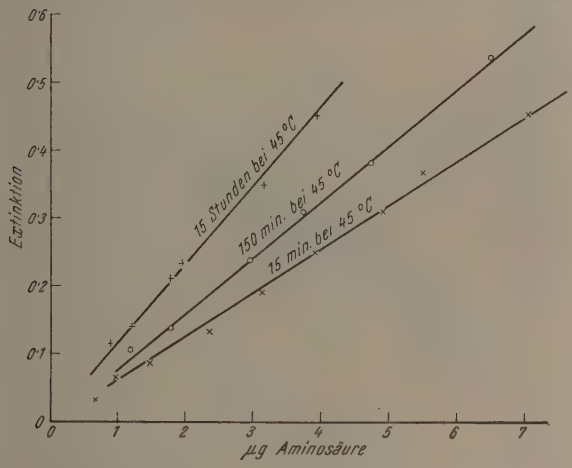



Abb. 1

Ninhydrin-Pyridin-Lösung, schnitten die Flecken nach dem Trocknen aus dem Chromatogramm aus und eluierten in einem Schliffspitzröhrchen zweimal 10 Minuten mit je 1 ml Pyridin bei 70° C. Die Eluate wurden vereinigt, genau auf 2 ml aufgefüllt und im erwähnten Kapillarphotometer[4] mit Lange-Gelbfilter die Extinktion gemessen.

Es stellte sich bereits nach den ersten Messungen heraus, daß die Werte nur dann reproduzierbar sind, wenn die Bedingungen für die Farbreaktion auf dem Papier peinlich genau eingehalten werden. Daher war es wichtig festzustellen, welchen Einfluß Trockendauer, Trocknungstemperatur, Wiederholung des Eintauchens in Ninhydrin usw. auf die Reaktion haben und unter welchen Bedingungen eine quantitative Umsetzung auf dem Papier zu erreichen ist.

Abb. 1 zeigt am Beispiel des Alanins den Einfluß der *Trocknungsdauer* auf die Bildung des Komplexes. Die Farbstoffbildung geht auf dem

Papier langsam weiter und ist selbst nach 15 Stunden noch nicht ganz abgeschlossen.

Auch die *Trocknungstemperatur* ist von Einfluß auf die Stärke der Farbreaktion. Wie in Abb. 2 ersichtlich ist, ist bei zu niedriger Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, während bei zu hoher Temperatur das Lösungsmittel so rasch verdampft, daß die Reaktion früher zum Stillstand kommt. Dies macht sich, wie die Kurve zeigt, vor allem bei größeren Aminosäuremengen bemerkbar.

Wir versuchten, einen quantitativen Umsatz des Ninhydrins mit den Aminosäuren durch *mehrmaliges Behandeln mit Pyridin-Ninhydrin-*

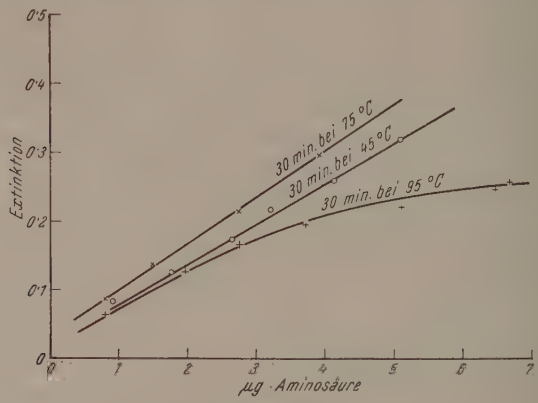



Abb. 2

*Lösung* zu erreichen. In diesem Falle müssen die Chromatogramme besprüht und nicht getaucht werden, da die gebildete Verbindung in Pyridin sehr leicht löslich ist. Nach dem Besprühen wurde jeweils 15 Minuten bei 70° zur Farbentwicklung getrocknet und dies nach Bedarf mehrere Male wiederholt. Hierauf wurde wie üblich eluiert und photometriert. Die Ergebnisse veranschaulicht Abb. 3.

Da es, wie unsere Untersuchungen zeigen, nicht gelingt, die Aminosäuren auf dem Papier quantitativ umzusetzen, und weil durch den großen Einfluß verschiedener Arbeitsbedingungen Schwankungen der Werte unvermeidlich sind, änderten wir das Verfahren ab. Wir eluierten die Aminosäure und den bereits gebildeten Farbstoff gemeinsam mit einer 0,025%igen Ninhydrinlösung in Pyridin, so daß die Reaktion noch in der Lösung zu Ende gehen kann. Der Vorgang blieb der gleiche, das heißt der durch Ninhydrin sichtbar gemachte und ausgeschnittene Aminosäurefleck wird in einem verschlossenen Schliffspitzröhrchen zweimal je 10 Minuten bei 60 bis 70° mit der oben angeführten Ninhydrinlösung

extrahiert und die vereinigten Eluate auf genau 2 ml mit reinem Pyridin aufgefüllt und photometriert.

Bei dieser Methode erwies sich die Wahl des Pyridins für die Ninhydrinlösung als besonders günstig, da es nicht nur das gefärbte Pigment, sondern auch die Aminosäure selbst gut löst. Außerdem erfolgt die Reaktion zwischen Ninhydrin und Aminosäuren schon bei 60 bis 70° quantitativ, womit jedes Kochen vermieden wird, das stets mit der Gefahr von Verlusten verbunden ist.

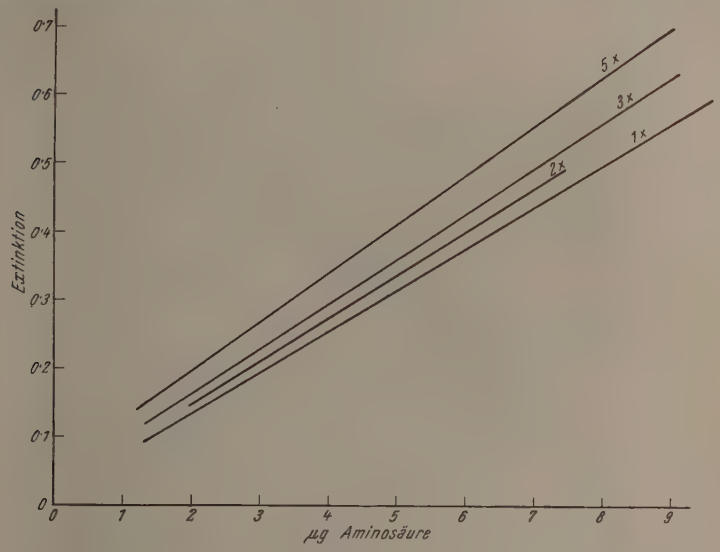



Abb. 3

Ein weiterer Vorteil ist, daß das Pyridin einen ziemlich hohen Dampfdruck hat. Die Pyridindämpfe über dem Eluat verhindern den Zutritt von Luftsauerstoff und damit eine Rückoxydation des reduzierten Ninhydrins, was äußerst wichtig ist, da nach Untersuchungen von *Moore* und *Stein*[7] nur das reduzierte Ninhydrin mit dem bei der Desamidierung der Aminosäuren entstehenden Ammoniak reagieren kann und eine Reoxydation daher zu niedere Werte ergeben würde. *Moore* und *Stein* verhindern dies durch Zugabe von Zinn(II)chlorid zu ihren wäßrigen Ninhydrinlösungen. Bei Pyridin als Lösungsmittel ist dies nicht nötig und wäre auch gar nicht möglich, da Zinn(II)chlorid in Pyridin unlöslich ist. Außerdem scheint die Anwesenheit dieses Salzes bei der Reaktion nicht unbedenklich, da Zinn als zweiwertiges Metall mit der Ninhydrin-Aminosäure-Verbindung selbst anders gefärbte Komplexe bildet.

Daneben weist die Pyridin-Ninhydrin-Lösung noch eine sehr willkommene Eigenschaft auf. Im Gegensatz zu anderen Ninhydrinlösungen reagiert sie nämlich nicht mit Ammoniumsalzen. Auch bei Gegenwart von einigen mg Ammoniumchlorid/ml Ninhydrinlösung war keine Blaufärbung feststellbar, obwohl Ammoniumsalze relativ gut in Pyridin löslich sind.

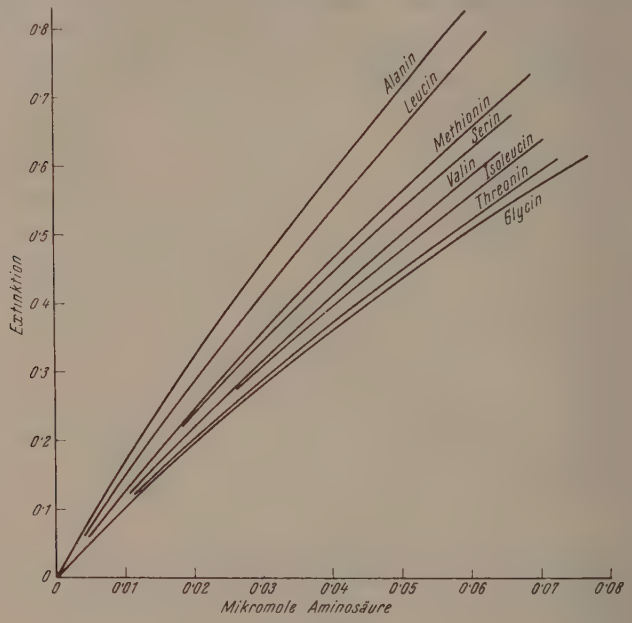



Abb. 4 a

Man erspart sich also dadurch, daß die Pyridin-Ninhydrin-Lösung mit Ammoniumionen keinen Blindwert gibt, einen ganzen Arbeitsgang bei der quantitativen Bestimmung, da z. B. *Boissonas*[8], sowie *Moore* und *Stein*[7] die Flecken zur Entfernung der Ammoniumsalze vorher mit methanolischer Kalilauge extrahieren müssen.

Der kleine Blindwert, der bei unseren Versuchen immer wieder auftrat, war einerseits auf zu große Durchlässigkeit des Lange-Gelbfilters zurückzuführen, das den beim Erwärmen der hellgelben Pyridin-Ninhydrin-Lösung entstandenen dunkleren Farbton nicht ganz ausschalten konnte; anderseits auf den Aminosäuregehalt des Filterpapiers, dessen Baumwollfasern noch zum Teil mit einem feinen eiweißhaltigen Häutchen überzogen sind.

Da sich bekanntlich nicht alle Aminosäuren gleich gut mit Ninhydrin umsetzen, ist man gezwungen, für jede einzelne Aminosäure eine Eichkurve aufzustellen. Zum besseren Vergleich der Farbintensität der einzelnen Aminosäuren untereinander werden auf den Diagrammen die Mikromole Aminosäure gegen die Extinktion aufgetragen. Die Extinktion 0 wurde dem Blindwert der Reaktion zugeordnet, der durch Eluieren eines Stückchens reinen Filterpapiers unter sonst gleichen Bedingungen ermittelt wurde. Mit dieser Grundlösung wurde dann das Photometer auf 0 eingestellt. Die Abb. 4 a, b und c zeigen die Eichkurven von 17 Aminosäuren.

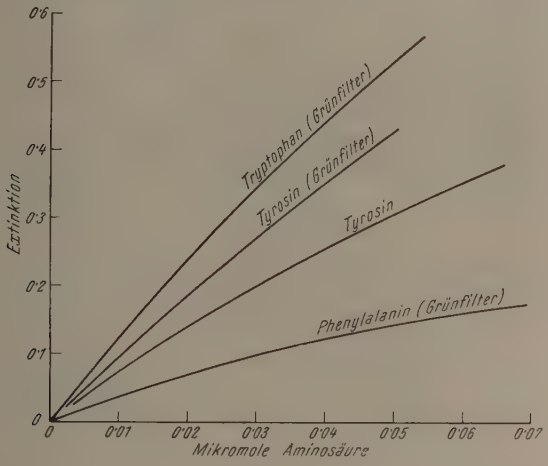



Abb. 4 b

Es bestehen also beträchtliche Unterschiede in der Farbstärke der verschiedenen Aminosäurekomplexe. Es gibt auch einige Aminosäuren, z. B. Cystein, Prolin und Hydroxyprolin, die überhaupt nicht mit der Pyridin-Ninhydrin-Lösung reagieren. Die aromatischen Aminosäuren, die am Chromatogramm graue Flecken zeigen, bilden keinen blauen, sondern einen roten Komplex, der aber ebenfalls dem Aminosäuregehalt proportional ist. Diese Aminosäuren wurden dementsprechend mit einem Lange-Grünfilter photometriert.

Die Extinktionskurven entsprechen bis zu 0,03 Mikromolen dem *Lambert-Beer*schen Gesetz vollkommen und zeigen nur im Bereich höherer Extinktion eine leichte Krümmung. Diese Erscheinung tritt aber bei der Verwendung von Lange-Filtern fast immer auf und dürfte auf deren geringe Selektivität zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse dieser Methode sind relativ genau, der mittlere Fehler beträgt ungefähr $\pm 2$ bis 3%, wobei die farbschwachen Aminosäuren

naturgemäß etwas schlechtere Werte geben als die farbstarken. Ein Beweis für die hohe Empfindlichkeit der Methode ist ein Vergleich mit Literaturangaben von *Boissonas*[8], von dem eine der gewissenhaftest ausgearbeiteten quantitativen papierchromatographischen Aminosäurebestimmungsmethoden stammt. Er erhält für 10 $\mu$g Leucin eine Extinktion $E = 0{,}155$, während wir dieselbe Extinktion für eine Leucinmenge

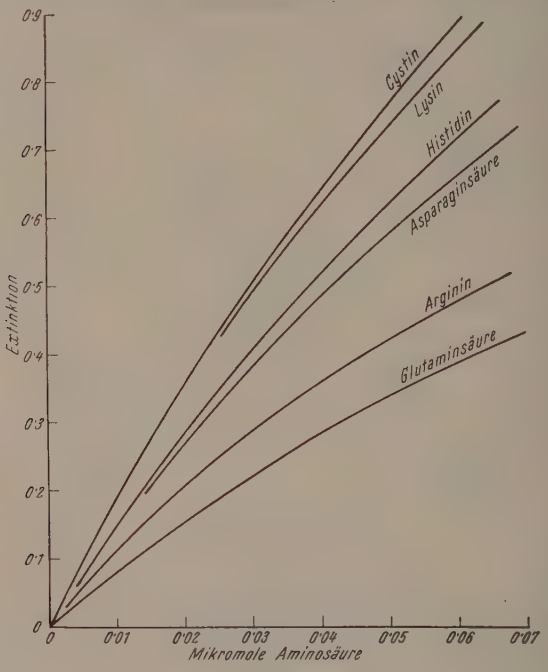



Abb. 4 c

von nur 1,38 $\mu$g erhalten. Ein Maß für die Farbstärke jeder einzelnen Aminosäure ist der sogenannte „Leucin-Faktor", der das Verhältnis der molaren Extinktion der jeweiligen Aminosäure zu der des Leucins angibt.

## Zusammenfassung

Es wird über eine quantitative Bestimmungsmethode für Aminosäuren mit Hilfe der „Test Tube"-Papierchromatographie berichtet. Nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten ist diese den anderen quantitativen Methoden der Eiweiß-Papierchromatographie durchaus ebenbürtig, in mancher Hinsicht sogar überlegen.

Zum quantitativen Abmessen kleinster Aminosäuremengen entwickelten wir Kapillarpipetten mit einem Fassungsvermögen von wenigen Mikrolitern und einer Ablesegenauigkeit von $\pm$ 0,01 $\mu$l.

Durch Anwendung einer 0,025%igen Ninhydrinlösung in Pyridin gelang es, sowohl die Ninhydrin-Aminosäure-Verbindung als auch die Aminosäuren selbst aus dem Papier herauszulösen und auch noch in der Lösung quantitativ umzusetzen. Dabei erwies sich das Pyridin nicht nur als ausgezeichnetes Lösungsmittel, sondern es verstärkt überdies die Farbintensität der Verbindung und setzt die zur Reaktion nötige Temperatur von 100° auf 60 bis 70° C herab. Die geringen Mengen relativ farbschwacher Lösung kann man mit Hilfe des Kapillarphotometers nach *Gorbach* mit befriedigender Genauigkeit messen. Infolge ihrer Eigenschaft, mit Ammoniumsalzen nicht zu reagieren, liefert die Ninhydrin-Pyridin-Lösung auch bei Gegenwart von Ammoniumionen blindwertfreie Ergebnisse. Neben der Eluierungsvorschrift sind auch die Eichkurven für die kolorimetrische Bestimmung aller mit Ninhydrin reagierenden Aminosäuren angegeben.

**Summary**

A report is given of a quantitative method of determining amino acids with the aid of "test tube" paper chromatography. After overcoming many difficulties, this method is now the equal of the other quantitative methods of albumen paper chromatography, in fact it is superior in some respects.

The authors have developed capillary pipettes for the quantitative measurement of very small amounts of amino acids; they have a capacity of a few microliters and can be read with an accuracy of $\pm$ 0.01 $\mu$l.

By using a 0.025% solution of ninhydrin in pyridine, it was possible to dissolve both the ninhydrin-amino acid compound as well as the amino acids themselves out of the paper and to cause them to react quantitatively while still in solution. The pyridine was found to be not only an excellent solvent but it furthermore strengthens the intensity of the color of the compound, and lowers the necessary temperature of the reaction from 100° to 60 to 70°. The small amounts of the relatively pale solution can be measured with adequate accuracy by means of the *Gorbach* capillary photometer. Because of its inability to react with ammonium salts, the ninhydrin-pyridine solution gives blank-free results even in the presence of ammonium ions. In addition to the elution directions, the paper also contains the calibration curves for the colorimetric determination of all amino acids which react with ninhydrin.

**Résumé**

Description d'une méthode de dosage des aminoacides par chromatographie sur papier par la méthode du tube à essais. Après avoir surmonté de nombreuses difficultés cette méthode s'est montrée l'égale des autres méthodes quantitatives de chromatographie sur papier des protides; elle leur est même supérieure à de multiples égards.

Pour mesurer quantitativement de très faibles quantités d'aminoacides, nous avons mis au point une pipette capillaire dont la capacité est de quelques microlitres et la précision de $\pm$ 0,01 $\mu$l.

L'emploi d'une solution à 0,025% de ninhydrine dans la pyridine a permis d'extraire du papier aussi bien les combinaisons des aminoacides avec la ninhydrine que les aminoacides eux-mêmes et de les faire passer quantitativement en solution. Lors de ce traitement, il apparait que la pyridine n'est pas seulement un solvant remarquable mais que de plus elle renforce l'intensité de la couleur de la combinaison et permet d'abaisser la température nécessaire à la réaction de 100° à 60—70°. Il est possible d'utiliser le photomètre capillaire de *Gorbach* pour effectuer des mesures de précision satisfaisante sur les petites quantités de solution de coloration relativement faible ainsi obtenues. En conséquence de la propriété de la solution de ninhydrine dans la pyridine de ne pas réagir sur les sels d'ammonium il est possible d'effectuer des déterminations en présence de sels d'ammonium sans correction d'essai à blanc. L'auteur décrit le mode opératoire d'élution et donne des courbes d'étalonnage pour le dosage colorimétrique de tous les aminoacides qui réagissent avec la ninhydrine.

## Literatur


[1] *H. Malissa*, Mikrochem. **38**, 33 (1951).
[2] *D. Fowler*, Nature **168**, 1123 (1951).
[3] *R. B. Fisher, D. S. Parsons* und *G. A. Morrison*, Nature **161**, 764 (1948).
[4] *G. Gorbach*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 879.
[5] *L. Naftalin*, Nature **161**, 763 (1948).
[6] *R. A. Boissonas*, Helv. Chim. Acta **33**, 1972 (1950).
[7] *S. Moore* und *W. H. Stein*, J. Biol. Chem. **176**, 367 (1948).
[8] *R. A. Boissonas*, Helv. Chim. Acta **33**, 1975 (1950).

Aus der Abteilung für Gewebeforschung, Max-Planck-Institut für vergleichende Erbbiologie und Erbpathologie, Berlin-Dahlem

# Papierchromatographische Trennung von Aldehyden mittels ihrer Reaktion mit Benzsulfhydroxamsäure

Von

**Hansjürgen Struck**

Mit 3 Abbildungen

*(Eingelangt am 9. Januar 1956)*

Bei analytischen Untersuchungen von Desinfektionsmitteln* tauchte das Problem eines einfachen Formaldehyd-Nachweises auf. Bei Durchsicht der Literatur machten wir die Feststellung, daß die papierchromatographische Trennung von Aldehyden durchaus noch nicht zufriedenstellend behandelt ist.

*Kostir* und *Slavik*[1] benutzten zur Trennung von Aldehyden acetyliertes Papier und das zweiphasige System Äthanol/Chlorbenzol, wobei die Äthanolphase die hydrophile Phase darstellt. Sie vermochten auf diese Weise Formaldehyd, Acetaldehyd und verschiedene Ketone zu trennen. *Rice*, *Keller* und *Kirchner*[2] arbeiteten mit einphasigem Entwicklungsmittel, bestehend aus Diäthyläther/Petroläther. Nach dem Imprägnieren des Papiers mit Kieselgel war die Trennung besser. *Meigh*[3] schließlich gelang die Trennung von Aldehyden in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Er benutzte das einphasige Entwicklungsmittel Methanol/Heptan.

Alle beschriebenen Methoden sind verhältnismäßig umständlich. Entweder bedarf das Papier einer Vorbehandlung oder aber die Lösungsmittelzusammensetzung ist so, daß einige Vorbereitungen und Übung erforderlich sind, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Außerdem scheinen bei *Meigh* die $R_f$-Werte nicht immer eindeutig bestimmbar zu sein, denn er schreibt selbst über seine Methode, daß etwas verlängerte Flecken auftreten.

---

* Die Versuche über den Nachweis des Formaldehyds als Hexamethylentetramin wurden in dem biochemischen Laboratorium des Robert-Koch-Institutes, Berlin, durchgeführt.

Wir stellten uns also die Aufgabe, mit einem der gebräuchlichen Entwicklungsmittel ohne Vorbehandlung des Papiers eine klare Trennung der Aldehyde zu erzielen.

## Experimenteller Teil

Bei den ersten Vorversuchen stellte sich heraus, daß die Aldehyde selbst mit den üblichen Entwicklungsgemischen, wie Partridge-Gemisch,

Abb. 1. Aliphatische, ungesättigte Aldehyde und Furfurol, dargestellt als Hydroxamsäuren

*1* Mischung von 2 bis 5; *2* Acetaldehyd, 100 $\mu$g; *3* Formaldehyd, 50 $\mu$g; *4* Crotonaldehyd, 125 $\mu$g; *5* Furfurol, 100 $\mu$g; *6* Benzolsulfinsäure, 30 $\mu$g und Benzsulfhydroxamsäure, 50 $\mu$g. Papier: Whatman Nr. 1. Entwicklungsgemisch: Butanol/Eisessig/Wasser (4 : 1 : 5). Farbreaktion: Eisen(III)chlorid (2% in Wasser)

Abb. 2. Aromatische Aldehyde, dargestellt als Hydroxamsäuren

*1* Mischung von 2 bis 6; *2* o-Phthaldialdehyd, 100 $\mu$g; *3* Benzaldehyd, 100 $\mu$g; *4* Salicylaldehyd, 100 $\mu$g; *5* Zimtaldehyd, 125 $\mu$g; *6* Anisaldehyd, 125 $\mu$g; *7* Benzolsulfinsäure, 30 $\mu$g und Benzsulfhydroxamsäure, 50 $\mu$g. Papier: Whatman Nr. 1. Entwicklungsgemisch: Butanol/Eisessig/Wasser (4 : 1 : 5). Farbreaktion: Eisen(III)chlorid (2% in Wasser)

Pyridin/Eisessig/Wasser und Butanol/Äthanol/Wasser, auf unbehandeltem Papier keine definierbaren Flecke ergaben. Der Grund liegt wahrscheinlich in ihrer Flüchtigkeit und leichten Oxydierbarkeit.

Wir setzten daher die Aldehyde mit Benzsulfhydroxamsäure um und ließen sie als entsprechende Hydroxamsäuren laufen. Diese Methode wurde von *Fink* und *Fink*[4] schon bei den Fettsäuren benutzt. Als Entwicklungsgemisch verwandten wir das Partridge-Gemisch. Die Laufzeit

der Chromatogramme betrug 18 Stunden bei Zimmertemperatur (20 bis 22°). Wir benutzten die aufsteigende Methode[5]. Nach dem Trocknen an der Luft wurde das Papier mit einer Lösung von Eisen(III)chlorid besprüht. Die Hydroxamsäuren wurden so als zum Teil charakteristisch gefärbte Flecken sichtbar, die auch über Tage hinaus erkennbar blieben. Wie die Abb. 1 und 2 und die Tabelle 1 zeigen, konnten auf diese Weise aliphatische, ungesättigte und aromatische Aldehyde sowie Furfurol getrennt und sichtbar gemacht werden.

Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß bei der Umsetzung der Aldehyde mit Benzsulfhydroxamsäure außer den entsprechenden Aldehyd-Hydroxamsäuren als Nebenprodukt Benzolsulfinsäure entsteht, die mit Eisen(III)chlorid ebenfalls gelbrote Flecken ergibt. Oft ist auch noch ein Überschuß an Benzsulfhydroxamsäure vorhanden, der sich mit Eisen(III)chlorid ebenfalls anfärbt. Man kann die Flecken aber eindeutig den Aldehyden zuordnen, wenn man ein Gemisch von Benzolsulfinsäure und Benzsulfhydroxamsäure mitlaufen läßt.

Tabelle 1. Kennzeichen der Aldehyde als Hydroxamsäuren

| Substanz | $R_f$-Wert | Farbe | Entwicklungsgemisch |
|---|---|---|---|
| Formaldehyd | 0,42 | rotbraun | Partridge-Gemisch |
| Acetaldehyd | 0,52 | rotbraun, heller | „ „ |
| Crotonaldehyd | 0,66 | hellblau | „ „ |
| Furfurol | 0,70 | blau, rotstichig | „ „ |
| Benzaldehyd | 0,80 | violett | „ „ |
| Salicylaldehyd | 0,95 | blau, rotstichig | „ „ |
| Zimtaldehyd | 0,88 | hellviolett | „ „ |
| Anisaldehyd | 0,80 | hellblau | „ „ |
| o-Phthaldialdehyd | 0,72 | blau, rotstichig | „ „ |
| Formaldehyd als Hexamethylentetramin | 0,25 | gelb | Butanol/konz. Ammoniak/Wasser (4 : 1 : 5) |

Die Nachweisbarkeitsgrenzen bei den einzelnen Aldehyden nach der eben beschriebenen Methode sind folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Formaldehyd: | 20 $\mu$g | Benzaldehyd: | 50 $\mu$g |
| Acetaldehyd: | 50 $\mu$g | Salicylaldehyd: | 50 $\mu$g |
| Crotonaldehyd: | 80 $\mu$g | Zimtaldehyd: | 100 $\mu$g |
| Furfurol: | 50 $\mu$g | o-Phthaldialdehyd: | 50 $\mu$g |

Den Formaldehyd haben wir außerdem als Hexamethylentetramin nachgewiesen, was uns noch einfacher erscheint als die eben beschriebene Methode.

Der Formaldehyd bzw. die zu untersuchende Lösung wird mit verd. Ammoniak versetzt und das mit dem Formaldehyd gebildete Hexamethylentetramin chromatographiert. Als Entwicklungsgemisch benutzten wir Butanol/konz. Ammoniak/Wasser (4 : 1 : 5). Die Chromatogramme liefen bei Zimmertemperatur 18 Stunden. Nach dem Trocknen an der Luft wurden sie mit 2-n Essigsäure besprüht und 10 Minuten bei 80° getrocknet; der so wieder freigesetzte Formaldehyd wurde mit Anilinphthalat angefärbt. Er erscheint als leuchtend zitronengelber Fleck (Abb. 3). Auf diese Weise können noch 3 $\mu$g Formaldehyd nachgewiesen werden.

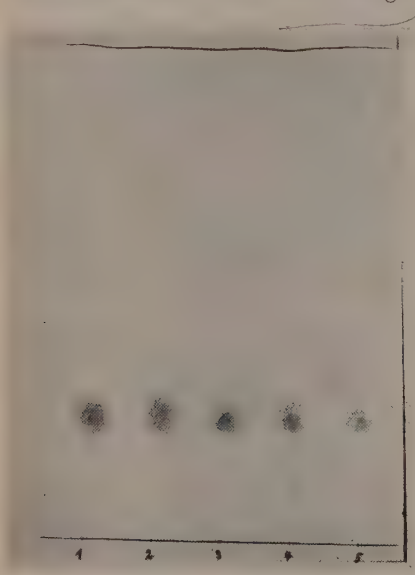


Abb. 3. Formaldehyd als Hexamethylentetramin *1* 100 $\mu$g aufgetragen; *2* 80 $\mu$g; *3* 40 $\mu$g; *4* 20 $\mu$g; *5* 10 $\mu$g. Papier: Whatman Nr. 1. Entwicklungsgemisch: Butanol/konz. Ammoniak/Wasser (4 : 1 : 5). Farbreaktion: 2-n Essigsäure und Anilinphthalat

*Darstellung von Benzsulfhydroxamsäure*[6]

10 g salzsaures Hydroxylamin werden am Rückflußkühler in 70 ml siedendem Methanol gelöst und in der Hitze mit der Lösung von 3 g Natrium in 60 ml Äthylalkohol allmählich umgesetzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Kochsalz abgetrennt und der Lösung des freien Hydroxylamins nach und nach 8,5 g Benzolsulfochlorid zugegeben. Anschließend dampft man den größten Teil des Alkohols auf dem Wasserbad ab, entfernt das ausgeschiedene Hydroxylaminhydrochlorid durch Absaugen und bringt die Lösung bei mittlerer Temperatur im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird dreimal mit je 15 ml Äther ausgekocht. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in offener Schale die Benzsulfhydroxamsäure als blättrige kristalline Masse, die mit etwas kaltem Chloroform digeriert und abgesaugt wird.

Ausbeute: 5 bis 6 g. Schmelzpunkt: 126°.

*Darstellung von Benzolsulfinsäure*[7]

Zu 50 g Benzolsulfochlorid, die in 150 ml Äther gelöst sind, gibt man 50 g Zinkstaub und 1 bis 3 ml Wasser. Das Gemisch wird 1 bis 2 Stunden

am Rückflußkühler gekocht, bis die Masse breiartig und grauweiß geworden ist. Das ausgeschiedene Zinksalz wird nach dem Waschen mit Wasser durch Soda (30 g Soda in 150 ml Wasser) in das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure übergeführt. Diese wird durch Ansäuern mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Bei langsamem Verdunsten des Äthers scheidet sich die freie Benzolsulfinsäure aus.

Schmelzpunkt: 83° (Literatur: 83 bis 84°).

Von den zu untersuchenden Aldehyden wurden jeweils 0,5 g in 25 ml Methanol gelöst und mit der äquimolaren Menge Benzsulfhydroxamsäure umgesetzt. Zu 10 ml des Gemisches wurden 0,5 ml 2-n Natronlauge zugegeben. Zur vollständigen Umsetzung der Aldehyde blieben die Lösungen noch 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Die so erhaltenen Hydroxamsäuren der jeweiligen Aldehyde wurden auf dem Papier aufgetragen, und zwar 0,01 ml $\equiv$ 95,5 $\mu$g. Die bei der Reaktion entstehende Benzolsulfinsäure färbt sich auch schwach mit Eisen(III)-chlorid an. Zur Kontrolle wurden 0,05 ml eines Gemisches, bestehend aus 0,1%iger Benzolsulfinsäure und Benzolsulfhydroxamsäure in Methanol, mit aufgetragen.

## Zusammenfassung

Es wird eine neue papierchromatographische Nachweismethode, die eine Trennung von aliphatischen, ungesättigten, aromatischen Aldehyden und Furfurol erlaubt, beschrieben. Die Aldehyde werden durch Umsetzen mit Benzsulfhydroxamsäure als entsprechende Hydroxamsäuren getrennt und mit Eisen(III)chlorid sichtbar gemacht.

Außerdem wird über einen papierchromatographischen Nachweis des Formaldehyds als Hexamethylentetramin berichtet.

## Summary

A description is given of a new paper chromatographic detection method, which permits a separation of aliphatic, unsaturated, aromatic aldehydes, and furfurol. The aldehydes are separated by reaction with benzsulfhydroxamic acid to produce the corresponding hydroxamic acids which are then made visible by ferric chloride. A report is also given of a paper chromatographic method for detecting formaldehyde as hexamethylenetetramine.

## Résumé

Description d'une nouvelle méthode d'identification par chromatographie sur papier permettant une séparation des aldéhydes aliphatiques, insaturées et aromatiques ainsi que du furfurol. Les aldéhydes sont séparés sous forme d'acides hydroxamiques par réaction de l'acide benzosulfhydroxamique puis révélés par traitement au chlorure ferrique.

Description complémentaire de l'identification par chromatographie sur papier du formaldéhyde sous forme d'hexaméthylènetétramine.

## Literatur

[1] *J. V. Kostir* und *K. Slavik*, Coll. Czech. Chem. Comm. **15**, 17 (1950), zitiert nach [3].

[2] *R. G. Rice, G. J. Keller* und *J. G. Kirchner*, Analyt. Chemistry **23**, 194 (1951).

[3] *D. F. Meigh*, Nature, **170**, 579 (1952).

[4] *R. Fink* und *K. Fink*, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **70**, 654 (1949).

[5] *F. Cramer*, Die Papierchromatographie, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie. 1953.

[6] *W. Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers. 33. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter. 1948. S. 176.

[7] *G. Ullmann* und *G. Pasdermadjian*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1151 (1901).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

# Zur Bestimmung kleinster Uranmengen in Gesteinen und natürlichen Wässern*

Von

**F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak** und **A. Thiard**

Mit 5 Abbildungen

*(Eingelangt am 24. Januar 1956)*

## I. Geochemische Tatsachen

Von

**F. Hecht**

Aus früheren Untersuchungen *(Joly; Pettersson; Piggot*[1]*)* ist bekannt, daß in gewissen Tiefseesedimenten, insbesondere dem Roten Ton, unerwartet hohe Radiumkonzentrationen, nämlich $10^{-11}$ g Ra/g Gestein, auftreten. Anderseits erwies sich der Radiumgehalt des Ozeanwassers ($8 \cdot 10^{-14}$ g Ra/l im Mittel) als überraschend niedrig (*Føyn, Karlik, Pettersson* und *Rona*[2]). Bestimmungen des Urangehaltes des Ozeanwassers zeigten, daß dieser sechsmal größer ist, als sich aus dem darin gefundenen Radiumgehalt berechnen läßt, falls im Ozeanwasser radioaktives Gleichgewicht zwischen dem Uran und seinem Tochterelement Radium vorausgesetzt werden könnte. Die beiden angeführten Tatsachen erwiesen eine Anreicherung des Radiums in den obersten Sedimentschichten des Ozeanbodens durch chemische Ausfällung (*Piggot* und *Urry; Urry; Bernert; Kröll*[3]). Spätere Untersuchungen (*Picciotto* und *Isaac; Hahofer* und *Hecht; Kröll; Tomic; Koczy* und *Hecht*[4]) bestätigten die erstmalig von *Pettersson*[5] aufgestellte Hypothese, daß das Radium in den oberen (jüngeren) Sedimentschichten durch den radioaktiven Zerfall des $^{230}$Th (Ionium), dessen Halbwertszeit 83000 Jahre beträgt, entstand und mit der Zerfallsgeschwindigkeit dieses langlebigen Mutterelementes abklingt. In den unteren Zonen des Roten Tons hingegen steht das Radium

* Herrn Prof. Dr. *R. Strebinger* zum 70. Geburtstag gewidmet.

ungefähr im radioaktiven Gleichgewicht mit dem darin enthaltenen Uran, dessen Halbwertszeit $4{,}56 \cdot 10^9$ Jahre für das 99,3% des Mischelementes betragende Isotop $^{238}U$ ist (*Pettersson*[6]; *Hahofer* und *Hecht*[4]; *Tomic*[4]; *Koczy* und *Hecht*[4]). Die Urankonzentration dieser Sedimente entspricht wenigen Einheiten der Größenordnung $10^{-6}$ g/g.

Im Zeitalter der Atomenergie ist die Geochemie des Urans naturgemäß von besonderem Interesse und im Laufe des letztvergangenen Jahrzehnts wurde außerordentlich viel Mühe auf die Bestimmung kleinster Urangehalte aufgewendet, da heute schon Urankonzentrationen von nur wenigen Hundertstelprozent aufbereitungswürdig geworden sind. Das Uran kommt nur verhältnismäßig selten in Form uranreicher Erze vor; es ist aber in disperser Form oder in kleinsten akzessorischen Beimengungen in Gestalt radioaktiver Minerale in sämtlichen Gesteinen der Erdoberfläche in der Größenordnung zwischen $10^{-5}$ und $10^{-7}$, in Sonderfällen auch von $10^{-4}$ verbreitet.

In unserem Laboratorium wurde eine größere Reihe von Uranbestimmungen in Wässern der Ostsee selbst sowie in Wässern einiger in dieses abgeschlossene Meer einmündender schwedischer und finnischer Flüsse ausgeführt, aber auch in Sedimenten vom Grunde der Ostsee (*Koczy*, *Tomic* und *Hecht*[7]). Die erhaltenen Ergebnisse bestätigten viele der bisherigen Vorstellungen über die Geochemie des Urans. In marinen Sedimenten findet sich Uran in winzigen, besonders resistenten Mineralen, z. B. Zirkonen, vor allem aber auch in disperser Form. Ganz allgemein ist zu sagen, daß Uran in sauerstoffhaltigem Milieu leicht in sechswertiger Form in Lösung geht, in sauerstoffarmer, organisch-reduzierender oder sulfidhaltiger Umgebung jedoch in vierwertiger Form meist als Hydrolysat, vielleicht manchmal auch als Fluorid niedergeschlagen wird, da das vierwertige Uran die meisten chemischen Reaktionen des Thoriums und einen ähnlichen Ionenradius aufweist und sich deshalb auch geochemisch sehr ähnlich dem Thorium verhält, das sehr schwer lösliche Verbindungen bildet.

Uran wird in vielen, aus Wasser abgelagerten Sedimenten durch chemische Prozesse syngenetisch (also gleichzeitig mit der Bildung dieser Sedimente) gefällt[8], z. B. durch kohlenstoffhaltige Materialien oder weniger stark durch Gele von Oxydhydraten des Eisens, Aluminiums, Mangans oder von Kieselsäure. Wahrscheinlich tritt Uran in kohlenstoffhaltigen Sedimenten sogar als Bestandteil mancher organischer Verbindungen auf Es kann aber auch isomorph für Calcium in Calciumphosphatminerale phosphatischer Sedimente eintreten. Die Anwesenheit von Carbonationen behindert Fällung und Adsorption von Uran, offenbar wegen der Bildung komplexer Doppelcarbonate.

Insbesondere in sapropelhaltigen Sedimenten (Faulschlammsedimenten) wird Uran angereichert. Sapropele besitzen hohen Wasserstoff-

und Kohlenstoffgehalt, jedoch nur sehr wenig, wenn überhaupt, Sauerstoff. Sie entstehen am ehesten in abgeschlossenen Becken durch von Mikroben bewirkte Umwandlung pflanzlichen Materials in Bitumen, bevor noch das Material auf dem Boden abgelagert worden ist. Es besteht keine Zirkulation zwischen Oberflächen- und Tiefenschicht[8]. Wir[7] fanden in der Tat in sapropelischen Ostseesedimenten solche Urananreicherungen, wie sie schon früher von *Strøm*[9] in norwegischen Fjorden festgestellt worden waren. Die höchsten Urankonzentrationen weisen manche schwarze marine Sapropelschiefer auf, die zugleich sulfidhaltig sind. Man kann aus ihnen Öl destillieren. Bekannt sind beispielsweise die uranhaltigen schwedischen Alaunschiefer. Interessanterweise waren fast alle bisher gefundenen uranhaltigen Schiefer dieser Art — es gibt auch uranfreie! — von prämesozoischem Alter[8]. Die Ursache ist noch unbekannt.

Auch manche Lignite aus der Kreide und dem Tertiär sind uranhaltig. Ob es sich dabei um epigenetische (nachträgliche) Ablagerung des aus benachbarten Formationen ausgelaugten Urans an den Ligniten oder um syngenetische Ablagerungen zusammen mit kohlenstoffhaltigen Sedimenten handelt, ist noch umstritten, ebenso die Art der chemischen Verbindungen des abgeschiedenen Urans.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß der Analytiker Bestimmungen kleinster Urangehalte entweder in Gesteinen oder in Wässern auszuführen hat. Die Auslaugung des Urans erfolgt ja durch Grund- und Oberflächenwässer.

Schon 1939 und 1942 wurde von einem der Verfasser (*Hecht* und *F. Korkisch*[10]; *Hecht* und *Grünwald*[11]) die Methode der kontinuierlichen Ätherextraktion des Uranylnitrats in die quantitative chemische Analyse eingeführt. Die Bestimmung von Mikrogrammengen Uran wurde erstmalig von *Hernegger* und *Karlik*[12] durch die quantitative Auswertung der Fluoreszenz geschmolzener, uranhaltiger Natriumfluoridperlen ermöglicht. Diese Methode bildete die Basis fast sämtlicher bisheriger Bestimmungen kleinster Urangehalte. Es ist hier nicht der Platz, die umfangreiche, bis in die jüngste Zeit reichende Literatur über dieses fluorometrische Verfahren zu zitieren. Eine Konkurrenz erwuchs ihm neuestens durch die Methoden der Neutronenaktivierungsanalyse[13]. Als ein Beispiel dafür sei eine Uranbestimmungsmethode in Meerwasser angeführt (*Stewart* und *Bentley*[14]), wobei Uran mit in Chloroform gelöster Dibutylphosphorsäure extrahiert wurde. Der Eindampfrückstand wurde geglüht und dann im Argonne-Reaktor bestrahlt. Die Uranbestimmung erfolgte durch Zählung von Uranspaltungsprodukten aus $^{235}U$ im Vergleich mit Uranstandards. Auch Isotopenverdünnung mit $^{235}U$ in Kombination mit massenspektrometrischer Analyse wird neuerdings in den USA angewendet. Von *Tomic* und *Hecht*[15] wurde eine Methode zur fluorometrischen Bestimmung

des Urans mit Morin angegeben. Eine Reihe kolorimetrischer und polarographischer Uranbestimmungsmethoden erreicht nicht oder kaum die notwendige Empfindlichkeit zur Ermittlung von Mikrogramm- oder noch kleineren Uranmengen.

Da unserseits (*Tomic*[4]*; Koczy* und *Hecht*[4]) die Bestimmungen des Urangehaltes der „Albatross"-Tiefseesedimentproben aus dem Pazifik und dem Atlantik fortgesetzt wurden und neuerdings auch die Untersuchung des Urangehaltes der schwedischen Flüsse weitergeführt wird, suchten wir nach einer Möglichkeit, die immerhin etwas umständliche doppelte Ätherextraktion des Urans und die Natriumfluoridperlenmethode teilweise oder ganz durch andere, raschere und weniger mühevolle Verfahren zu ersetzen und damit auch eine Kontrolle des bisherigen Verfahrens zu verbinden. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden meist mit uranhaltigen Wässern ausgeführt. Es ist aber, wie aus den folgenden Teilen hervorgeht, möglich, auch feste Gesteine, wie von *Hahofer* und *Hecht*[4] beschrieben, aufzuschließen und nach der ersten Ätherextraktion der erhaltenen sauren Lösung die Analyse in der unten angegebenen Weise fortzuführen. Es sei erwähnt, daß aussichtsreiche Versuche, auch die erste Ätherextraktion, mindestens bei Wässern, mit Hilfe des Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400 ($Cl^-$) zu vermeiden, bereits sehr weit gediehen sind und demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden sollen.

## II. Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen, Thorium, den seltenen Erden, Blei, Calcium und Magnesium mittels Ionenaustausches

Von

**J. Korkisch**

Die bisher bekannten Trennungsmethoden des Urans von Eisen(III)[16–18] und Thorium[19] mit Hilfe von Ionenaustauschern vermögen nicht, Mikrogrammengen Uran von größeren Mengen der genannten Begleitelemente sowie von den seltenen Erden, Blei, Calcium und Magnesium gleichzeitig abzutrennen. Da nach Abtrennung des Urans von den Begleitelementen mittels der Ätherextraktion noch immer solche Restmengen an Eisen und Thorium sowie Spuren der seltenen Erdmetalle, von Blei, Calcium und Magnesium auftreten können, die nicht vernachlässigbar sind, war es notwendig, diese Elemente durch eine weitere Extraktion mit Äther bzw. auf papierchromatographischem Wege von Uran zu trennen (*Hahofer* und *Hecht*[4]).

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um diese nach der ersten Ätherextraktion anzuwendenden Trennungsverfahren durch eine einfache und rasche Ionenaustauschmethode zu ersetzen, mittels

deren alle diese Elemente in einer einzigen Operation, bzw. bei sehr geringem Urangehalt der Probe (unter 1 $\mu$g Uran) in zwei Operationen, vom Uran quantitativ getrennt werden können. Damit wurde auch die Möglichkeit geschaffen, die im Teil IV beschriebene polarographische Methode zur Bestimmung von Mikrogrammengen Uran an Stelle der länger dauernden Uranbestimmung mittels der Natriumfluoridperle[12] anzuwenden.

Die Trennung des Urans von obigen* Elementen erfolgt auf einfache Weise über die Acetatkomplexe im $p_H$-Bereich von 4,25 bis 5,25 mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400 ($Ac^-$). Das Uranylion bildet in stark acetathaltiger Lösung in diesem $p_H$-Bereich einen Uranyl-Acetatkomplex[20], der zum Unterschied von den Acetatkomplexen des Eisens, Thoriums, Cers usw. negativ geladen ist und daher vom Austauscher festgehalten wird, wogegen die anderen Elemente infolge der positiven Ladung ihrer Acetatkomplexe nicht adsorbiert werden, sondern ins Eluat übergehen. Durch Waschen des Harzes mit einer Pufferlösung (Essigsäure-Natriumacetat) vom $p_H = 5$ werden die letzten Reste dieser Elemente quantitativ entfernt. Ein Nachwaschen mit Wasser ermöglicht es dann, auch die noch in der Säule befindlichen Salze des Puffergemisches vollkommen zu entfernen, so daß bei anschließender Elution mit 0,8-n Salzsäure sich im salzsauren Eluat neben dem Uran nur Essigsäure befindet, die bei der Umwandlung der Acetatform des Harzes in die Chloridform entsteht.

Die Trennung des Urans von Eisen, Thorium usw. mit den unten beschriebenen Anordnungen wurde in den Grenzen der Verhältnisse Uran : anderen Elementen = 1 : 100 bis 1 : 80000 (Tabelle 1) ausgeführt. Die Uranbestimmung im Eluat erfolgte polarographisch (s. Teil IV) und fallweise fluorometrisch mittels der Morinmethode[15].

### *1. Lösungen und Reagenzien*

a) Ionenaustauscher: Der stark basische Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 (0,1 bis 0,3 mm; $Cl^-$) wurde bis zur fast vollkommenen Entfernung des darin enthaltenen Eisens wie üblich[21] gereinigt und anschließend mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen.

b) Uranstandardlösungen: Der mit 8-Hydroxychinolin eingestellten, stark salpetersauren Uranylnitratlösung (s. Teil III), die 2,170 mg Uran/ml enthielt, wurden 10 ml entnommen und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt: 1 ml $\equiv$ 217 $\mu$g Uran. 3 ml dieser Lösung wurden in einer Quarzschale eingedampft und der Rückstand mit 250 ml 0,01-n Salpetersäure (p. a.) aufgenommen: 1 ml $\equiv$ 2,60 $\mu$g Uran.

* Wie festgestellt wurde, lassen sich noch einige andere Elemente, wie z. B. Aluminium und Chrom(III), analog vom Uran quantitativ abtrennen.

c) Lösungen anderer Elemente:

Eisen(III)-chloridlösung: 1 ml ≡ 12,50 mg Eisen.
Thoriumnitratlösung: 1 ml ≡ 1,16 mg Thorium.
Cer(IV)-nitratlösung: 1 ml ≡ 1,40 mg Cer.
Bleinitratlösung: 1 ml ≡ 1,00 mg Blei.
Magnesiumchloridlösung: 1 ml ≡ 4,30 mg Magnesium.
Calciumchloridlösung: 1 ml ≡ 2,50 mg Calcium.

Ein Gemisch sämtlicher seltener Erden, als Oxyde* vorliegend. Für jeden Versuch wurde 0,1 g dieses Oxydgemisches in 5 ml konz. Salzsäure p. a. gelöst und diese Lösung zusammen mit den anderen Elementen eingedampft.

d) Natriumacetatlösungen: 340,2 g Natriumacetat (p. a.) wurden in 800 ml dest. Wasser gelöst, die Lösung filtriert und daraus durch Auffüllen auf 1 l eine 2,5-m Natriumacetatlösung hergestellt. Analog wurde aus 136,09 g Natriumacetat (p. a.) eine 1-m Natriumacetatlösung bereitet.

e) Salzsäurelösungen: 4-, 2-, 1-, 0,8-, 0,5- und 0,1-n Salzsäure.

### *2. Apparatur*

Die in Abb. 1** und 2 gezeigten Ionenaustauschersäulen wurden mit dem gereinigten Austauscher gefüllt. Zur Einstellung der gewünschten Geschwindigkeit von 2 ml/min wird an der Auslaufkapillare des erstgenannten Apparates ein PVC-Schlauch von 40 cm Länge vertikal angebracht. In der Säule entsteht so ein Unterdruck, der bei der verwendeten Schlauchlänge diese Durchflußgeschwindigkeit bewirkt. Bei der in Abb. 2 gezeigten Säule erfolgen alle Operationen außer der Elution in Richtung der stark ausgezogenen Pfeile, die Elution dagegen, wie die strichlierten Pfeile andeuten sollen, senkrecht nach unten. Dadurch wird vermieden, daß der im unteren Teil des Harzbettes festgehaltene Uranylacetatkomplex bei der Elution durch die ganze Säule transportiert wird, so daß mit bedeutend weniger Eluierungsmittel als bei der in Abb. 1 gezeigten Anordnung eine quantitative Regeneration des Urans erzielt werden kann***. Da nach der Elution des Urans das Harz wieder

* Dieses Oxydgemisch hatte folgende Zusammensetzung (in Gewichtsprozent bezogen auf die reinen Elemente):

| La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Cp |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 10 | 55 | 20 | 2 | 8 | 0,2 | 1 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 0,05 |

Herrn Prof. Dr. *A. Brukl* sei für die Überlassung wärmstens gedankt.

** Diese Apparatur[22] stellt im wesentlichen eine Verkleinerung eines von *R. Klement*[16] angegebenen Makrogerätes dar.

*** Hier kann die Durchflußgeschwindigkeit durch Heben oder Senken des Niveaugefäßes reguliert werden.

in der Chloridform vorliegt, kann eine Säulenfüllung für mehrere Versuche verwendet werden.

### *3. Einfluß des $p_H$ bei der Sorption*

Das mit 30 ml 1-n und 20 ml 0,1-n Salzsäure gewaschene Harzbett (Abb. 1) wurde mit 20 ml 1-m Natriumacetatlösung und 20 ml eines Puffergemisches (10 ml 0,1-n Salzsäure, 6 ml 1-m Natriumacetatlösung und 4 ml Wasser) vom $p_H = 5$* in die Acetatform über-

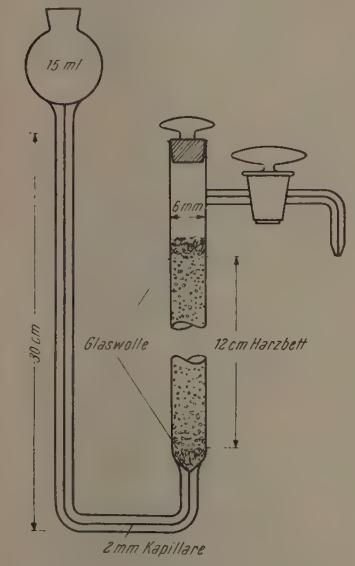



Abb. 1

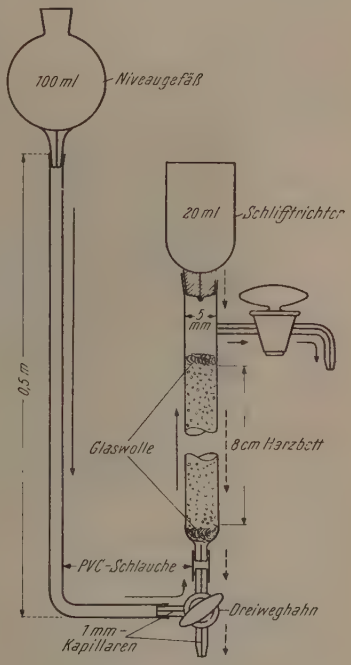



Abb. 2

geführt. 1 ml der Uranstandardlösung, die 2,6 $\mu$g Uran/ml enthielt, wurde zusammen mit 5 ml der Eisen(III)-chloridlösung (das ist 62,5 mg Fe) in einer Quarzschale zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde in 5 ml 4-n Salzsäure gelöst; 45 ml Wasser wurden hinzugefügt und die Lösung durch Zugabe von 50 ml 1-m Natriumacetatlösung auf ein $p_H$ von 4,25 gebracht. Diese Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch die Säule fließen gelassen. Hierauf wurde die Säule mit 100 ml der Pufferlösung (50 ml 0,1-n Salzsäure, 30 ml 1-m

* Alle angeführten $p_H$-Werte wurden elektrometrisch bestimmt.

Natriumacetatlösung und 20 ml Wasser) und dann mit 50 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Uran mit 50 ml 0,8-n Salzsäure eluiert und im Eluat polarographisch bestimmt, wobei es quantitativ wiedergefunden wurde.

Analoge Versuche, bei denen nur die zur Uran-Eisen-Lösung zugesetzte Natriumacetatmenge variiert wurde, zeigten, daß die Trennung des Urans von Eisen sowohl bei $p_H = 4{,}8$ (Zugabe von 100 ml 1-m Natriumacetatlösung) als auch bei $p_H = 5{,}25$ (70 ml 2,5-m Natriumacetatlösung) quantitativ war. Bei allen folgenden Versuchen wurde nur mehr bei $p_H = 5{,}25$ gearbeitet, da hierbei im Vergleich zu den anderen Lösungen das Verhältnis der Chlorid- zur Acetatkonzentration am stärksten zugunsten der Acetatkonzentration verschoben ist, wodurch der Acetatform des Austauschers und dem daran adsorbierten Uranylacetatkomplex eine größere Stabilität verliehen wird.

*4. Einfluß der Salzsäurekonzentration bei der Elution*

1 ml der Uranstandardlösung, die 2,6 $\mu$g Uran/ml enthielt, wurde mit 5 ml der Eisen(III)-chloridlösung (d. i. 62,5 mg Fe) in einer Quarzschale zur Trockne eingedampft und der Eindampfrückstand in 5 ml 4-n Salzsäure gelöst. Nach Zugabe von 45 ml Wasser und 70 ml 2,5-m Natriumacetatlösung wurde die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch die (wie in Abschnitt 3 angegeben) in die Acetatform übergeführte Austauschersäule (Abb. 1) geschickt, die danach wie dort mit 100 ml des Puffergemisches und 50 ml Wasser gewaschen wurde. Das Harzbett wurde anschließend zum Zwecke der Elution des Urans mit 50 ml 4-n Salzsäure behandelt. Im Eluat wurde kein Uran gefunden, was dadurch erklärt werden kann, daß dieses bei einer solchen Säurekonzentration quantitativ als negativ geladener Chloridkomplex auf dem Harz verbleibt.

Bei analog durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, daß sich das Uran mit 2-n Salzsäure zu 50%, mit 1-, 0,8- und 0,5-n Salzsäure zu 100%, dagegen mit 0,1-n Salzsäure wieder nur zu 50% eluieren läßt.

*5. Ermittlung der Durchbruchkapazität der Ionenaustauschersäule (Abb. 1)*

5 ml der Uranstandardlösung, die 217 $\mu$g Uran/ml enthielt, wurden zusammen mit je 1 ml der unter 1, c angeführten Lösungen sowie mit 0,1 g des seltenen Erdmetalloxyd-Gemisches unter Zusatz von 5 ml konz. Salzsäure (p. a.) in einer Quarzschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml 4-n Salzsäure gelöst, mit 45 ml Wasser verdünnt und die Lösung durch Zugabe von 70 ml 2,5-m Natriumacetatlösung auf den $p_H$-Wert von 5,25 eingestellt. Diese Lösung wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch die nach Abschnitt 3 in die Acetatform übergeführte Säule (Abb. 1) fließen gelassen. Nach dem Waschen

mit 100 ml der Pufferlösung vom $p_H = 5$ und 50 ml Wasser wurde so lange mit 0,8-n Salzsäure eluiert, bis in der letzten Eluatfraktion kein Uran mehr polarographisch nachweisbar war. Analoge Versuche mit 1 und 2 ml dieser Uranstandardlösung sowie solche, bei denen die Uranmengen 43,4 und 108,5 $\mu$g betrugen und die durch entsprechendes Verdünnen der oben verwendeten Uranlösung hergestellt wurden, ergaben die in Abb. 3 gezeigte Kurve. Wie daraus ersichtlich, beträgt die Durchbruchkapazität unter den gewählten Versuchsbedingungen 43 $\mu$g Uran, das heißt

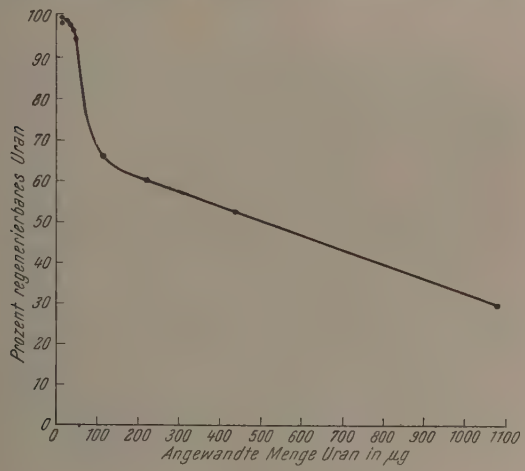



Abb. 3

dieser Wert stellt die oberste Grenze dar, bei der beim Sorptionsvorgang alles Uran quantitativ (das ist praktisch zu 95%) auf der Säule bleibt. Diese Uranmenge ließ sich quantitativ mit 100 ml 0,8-n Salzsäure eluieren.

Da die in Abb. 2 gezeigte Austauschersäule nur zur Trennung von höchstens 10 $\mu$g Uran von den letzten Spuren der Elemente Eisen, Thorium usw. verwendet wurde, erübrigte sich hier eine Bestimmung der Durchbruchkapazität. Aus zwei nach 7, b (S. 1293) diesbezüglich durchgeführten Versuchen, bei denen je 13 $\mu$g Uran eingesetzt wurden, ging hervor, daß das Uran quantitativ vom Harz festgehalten wurde und sich auch wieder völlig mit 20 ml 0,8-n Salzsäure eluieren ließ.

### *6. Einfluß von Fremdionen*

Bei der Extraktion des Urans mit Äther nach *E. Hahofer* und *F. Hecht*[4] werden außer dem Uranylnitrat nur Eisen(III)- und Thoriumnitrat sowie geringe Mengen der Nitrate des Bleis. Magnesiums und Calciums sowie

Cers und Spuren anderer seltener Erdmetalle mitextrahiert. Da alle diese Elemente, wie Tabelle 1 zeigt, quantitativ durch Ionenaustausch vom Uran getrennt werden können, ist eine Störung dieses Trennungsverfahrens durch Fremdionen und damit auch eine Behinderung der polarographischen Endbestimmung des Urans ausgeschlossen.

*7. Arbeitsvorschrift zur Trennung des Urans von Eisen(III) (Thorium, den seltenen Erden, Blei, Magnesium und Calcium) mittels Ionenaustausches*

a) Erste Säulenoperation:

Mittels dieses Verfahrens kann das Uran von Eisen, Thorium usw. quantitativ so weitgehend abgetrennt werden, daß im Uraneluat nur noch Spuren dieser Elemente auftreten, die die polarographische Endbestimmung des Urans, außer wenn dessen Konzentration nur sehr gering ist, nicht mehr zu stören vermögen. Eine quantitative Bestimmung des Urans mit Morin[15] nach der folgenden Operation kann wegen der äußerst großen Empfindlichkeit dieser fluorometrischen Methode gegen die Störung durch Eisen nicht ohneweiters ausgeführt werden.

Vorbehandlung des Harzbettes (Abb. 1): Das mit 30 ml 1-n und 20 ml 0,1-n Salzsäure völlig eisenfrei gewaschene Harzbett wird mit 20 ml 1-m Natriumacetatlösung und 20 ml einer Pufferlösung vom $p_H = 5$, die durch Mischen von 10 ml 0,1-n Salzsäure, 6 ml 1-m Natriumacetatlösung und 4 ml Wasser hergestellt wird, in die Acetatform übergeführt.

Sorptionsvorgang: Der nach der ersten Ätherextraktion erhaltene Extrakt oder ein aliquoter Teil davon, der nicht mehr als 43 $\mu$g Uran enthalten darf, wird in einer Quarzschale unter zusätzlicher Verwendung eines Oberflächenverdampfers auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird unter gelindem Erwärmen in 5 ml 4-n Salzsäure gelöst; diese Lösung wird mit 45 ml Wasser und 70 ml 2,5-m Natriumacetatlösung versetzt und dann mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch die Säule fließen gelassen.

Waschen des Harzbettes: Die Säule wird hierauf mit 100 ml einer Pufferlösung (50 ml 0,1-n Salzsäure, 30 ml 1-m Natriumacetatlösung und 20 ml Wasser) vom $p_H = 5$ und anschließend mit 50 ml Wasser gewaschen*.

Elution des Urans: Hierauf wird das Uran mit 0,8-n Salzsäure unmittelbar in einen 100-ml-Meßkolben eluiert. Erreicht die Eluatflüssigkeit die 100-ml-Marke, so ist, wie diesbezügliche Versuche ergaben, die Elution des Urans quantitativ beendet.

Quantitative Bestimmung des Urans: Bei allen unter 3, 4 und 5 durchgeführten Versuchen und bei jenen, die zur Tabelle 1 sowie zu den

* Ist die beim Sorptionsvorgang erhaltene Lösung farblos oder nur schwach braun gefärbt, so braucht das Harzbett nur mit 50 ml Pufferlösung und 50 ml Wasser gewaschen zu werden.

Meßergebnissen in Teil III führten, wurde die quantitative Bestimmung des Urans nach der in Teil IV gebrachten Arbeitsvorschrift auf polarographischem Wege (S. 1299) ausgeführt. Dazu ist zu bemerken, daß die katalytische Uranwelle in Fällen, in denen das gesamte Eluat infolge des sehr geringen Urangehaltes (weniger als 1 $\mu$g Uran) zur Messung verwendet werden muß, nicht sehr gut auswertbar ist, da bei der Konzentrierung des Eluats auf 10 ml Meßvolumen die noch darin enthaltenen Spuren an Eisen, Thorium usw. die Messung beeinflussen können. In solchen Fällen muß das 10 ml betragende Meßvolumen eingedampft und eine zweite Säulenoperation durchgeführt werden. Dasselbe gilt auch dann, wenn das Uran nach der Morinmethode[15] bestimmt werden soll; d. h. in einem aliquoten Teil des Eluats müssen mittels der in Abb. 2 gezeigten Mikrosäule nach untenstehender Vorschrift die letzten Spuren von Eisen, Thorium usw. abgetrennt werden. Die Dauer der ersten Säulenoperation beläuft sich auf etwa 4 Stunden.

b) Zweite Säulenoperation:

Vorbehandlung des Harzbettes (Abb. 2): Sie erfolgt analog zu (a) (S. 1292).

Sorptionsvorgang: Ein aliquoter Teil des nach a) (S. 1292) erhaltenen bzw. auf das Meßvolumen von 10 ml konzentrierten Eluats, das neben dem geringen Urangehalt (bis 10 $\mu$g) noch Spuren von Eisen, Thorium usw. enthält, wird in einer Quarzschale eingedampft. Der kaum sichtbare Rückstand wird unter gelindem Erwärmen in 10 ml 0,1-n Salzsäure gelöst und durch Zugabe von 6 ml 1-m Natriumacetatlösung und 4 ml Wasser auf den $p_H$-Wert 5 gebracht. Diese Lösung wird dann mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule (Abb. 2) geschickt.

Waschen des Harzbettes: Hierauf wird die Säule mit 20 ml der Pufferlösung (s. S. 1289) und anschließend mit 20 ml Wasser gewaschen.

Elution des Urans: Das Uran wird mit 20 ml 0,8-n Salzsäure unmittelbar in eine daruntergestellte Quarzschale eluiert, worin das Eluat eingedampft wird.

Quantitative Bestimmung des Urans: Alle jene in Tabelle 1 angeführten Trennungen, bei denen die Uranmenge 1 $\mu$g oder weniger betrug, wurden nach diesem Verfahren mit bestem Erfolg durchgeführt. Im eingedampften Eluat war kein Eisen mehr vorhanden, so daß die polarographische Bestimmung des Urans störungsfrei verlief. Die Dauer dieser Säulenoperation beträgt etwa 3 Stunden.

Dieses Verfahren ermöglicht also, die nach der ersten Säulenoperation im Eluat noch auftretenden Spuren Eisen, Thorium usw. völlig abzutrennen, so daß die polarographische Endbestimmung des Urans, selbst wenn das Eluat nur 0,1 $\mu$g Uran enthält, noch mit großer Genauigkeit durchführbar ist. In jenen Fällen, wo die Proben neben dem Uran nur Eisen

enthielten, führte auch die Morinmethode[15] nach der zweiten Säulenoperation zu zufriedenstellenden Resultaten. Bei den in Teil III angeführten Analysen konnten selbst nach zweimaliger Säulenoperation mit der Morinmethode keine positiven Ergebnisse erzielt werden, da durch Anwesenheit von Spuren anderer Elemente die fluorometrischen Messungen auf das empfindlichste gestört wurden. Diese Methode ist daher nur dann anwendbar, wenn das Eluat nach der zweiten Säulenoperation absolut frei an Elementen ist, die fluoreszierende Komplexe mit Morin liefern oder wie das Uran selbst eine Fluoreszenzlöschung hervorrufen.

Tabelle 1

| Uran | | | Gleichzeitig anwesende Begleitelemente | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| angewendet in $\mu g$ | gefunden in $\mu g$ | Abweichung in % | Fe* in mg | Th** in mg | Ce** in mg | Sonstige seltene Erden† in mg | Pb** in mg | Mg* in mg | Ca* in mg |
| 0,13 | 0,13 | 0 | 1,25 | — | — | — | - | | — |
| 0,13 | 0,13 | 0 | 1,25 | 1,16 | 1,40 | — | — | — | — |
| 1,04 | 1,03 | — 1 | 0,12 | 0,11 | 0,14 | — | — | — | — |
| 1,56 | 1,66 | + 6,5 | 12,55 | 11,60 | 14,04 | 100 | 1,0 | 4,3 | 2,5 |
| 1,66 | 1,69 | + 2 | 12,55 | 11,60 | 14,04 | — | — | — | — |
| 2,60 | 2,60 | 0 | 62,50 | — | — | — | — | — | — |
| 2,60 | 2,50 | — 4 | 62,50 | 11,60 | 28,0 | 100 | 2,0 | 8,6 | 5,0 |
| 10,40 | 10,50 | + 1 | 1,25 | — | — | — | — | — | — |
| 10,40 | 10,30 | — 1 | — | 1,16 | — | — | — | — | — |
| 10,40 | 10,40 | 0 | — | — | 1,40 | | — | — | — |
| 10,40 | 10,60 | + 2 | 1,25 | 1,16 | 1,40 | — | — | — | |
| 10,40 | 10,70 | + 3 | 62,50 | 11,60 | 14,04 | — | 2,0 | 8,6 | 5,0 |
| 26,00 | 26,00 | 0 | 12,55 | 11,60 | 1,40 | 100 | 2,0 | 8,6 | 5,0 |
| 43,50 | 41,02 | 6 | 25,10 | 11,60 | 1,40 | 100 | 2,0 | 8,6 | 5,0 |

* Als Chlorid vorliegend.
** Als Nitrat vorliegend.
† Gemisch seltener Erden, ursprünglich als Oxyde vorliegend.

## III. Vergleich der Urananreicherungsmethoden: Ionenaustausch, Extraktion, Papierchromatographie, sowie der Uranbestimmungsmethoden: Polarographie und Fluorometrie

Von

**A. Thiard**

In den folgenden Ausführungen werden die Ergebnisse einander gegenübergestellt, die unter Anwendung folgender Methoden erhalten wurden:

1. *Anreicherungsmethoden:* Einmalige Ätherextraktion mit darauffolgendem Ionenaustausch; zweimalige Ätherextraktion; einmalige Ätherextraktion und darauffolgende papierchromatographische Trennung.

2. *Analysenmethoden:* Polarographie; Messung der Fluoreszenzintensität uranhaltiger Natriumfluoridperlen.

Es werden dabei mit Absicht keine nach diesen Methoden erreichbaren analytischen Höchstleistungen referiert, sondern Ergebnisse, die von jedem mit den Arbeitsmethoden vertrauten Analytiker leicht erzielt werden können. Sowohl bei der fluorometrisch mittels der Natriumfluoridperle als auch bei der polarographisch durchgeführten Uranbestimmung erhält man keine Absolut-, sondern Relativwerte, zu deren quantitativer Auswertung die Aufstellung einer Eichkurve notwendig ist. Wir verwendeten zu dem genannten Zweck Uranstandardlösungen, die vorher durch Ätherextraktion vollständig von Verunreinigungen befreit worden waren, und bestimmten darin das Uran als Oxinat[23].

*a) Gravimetrische Bestimmung des Urangehaltes der Uranstandardlösungen mit 8-Hydroxychinolin*

Diese Bestimmung erfolgte nach *Hecht* und *Reich-Rohrwig*[23] in schwach essigsaurer Lösung. Die Ergebnisse waren die folgenden:

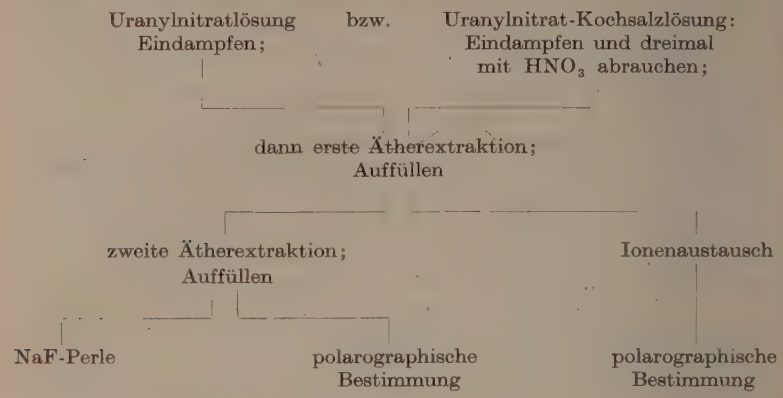
| | Standardlösung I | Standardlösung II |
|---|---|---|
| 1. Bestimmung | 0,999 mg Uran/ml | 2,173 mg Uran/ml |
| 2. Bestimmung | 1,003 mg Uran/ml | 2,167 mg Uran/ml |

Diese Uranwerte dienten als Grundlage für alle weiteren Standardlösungen, die aus diesen Lösungen durch Verdünnung hergestellt wurden.

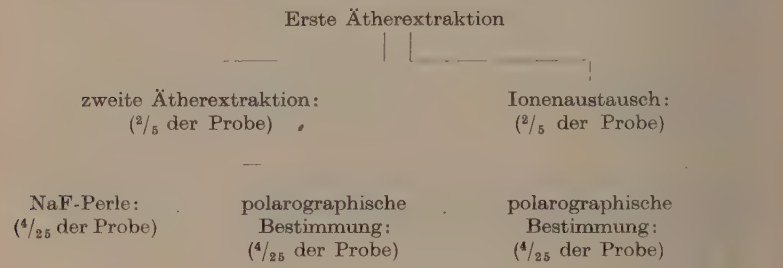
*b) Überprüfung der Extrahierbarkeit von Uranylnitrat mit Äther*

Es wurde untersucht, ob Uranylnitrat nach der von *E. Hahofer* und *F. Hecht*[4] angegebenen Arbeitsvorschrift durch Äther wirklich quantitativ extrahiert wird. Zur Uranbestimmung wurde sowohl die polarographische als auch die fluorometrische Bestimmungsmethode mittels der Natriumfluoridperle angewendet. Auch wurden zur Trennung von bei der ersten Ätherextraktion mitextrahierten Stoffen (vor allem Eisen) einerseits eine zweite Ätherextraktion, andererseits die Trennmethode mittels Ionenaustausches parallel angewendet. Die gewonnenen Resultate zeigen, ob Uran quantitativ extrahiert wird, und ermöglichen außerdem einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der angewendeten Anreicherungs- und Analysenmethoden. Untersucht wurden eine reine Uranylnitratlösung, die insgesamt 10,4 $\mu$g Uran enthielt, und eine Lösung, die neben 10,4 $\mu$g Uran 3,5% Natriumchlorid enthielt („salinisiertes Wasser").

Die *Analyse* erfolgte auf folgende Art:




Das folgende Schema soll zeigen, welcher Bruchteil der bei der ersten Ätherextraktion angewendeten Uranmenge beim betreffenden Trennungsvorgang bzw. bei der betreffenden Bestimmung vorlag.


Erste Ätherextraktion
zweite Ätherextraktion: ($^2/_5$ der Probe)
Ionenaustausch: ($^2/_5$ der Probe)
NaF-Perle: ($^4/_{25}$ der Probe)
polarographische Bestimmung: ($^4/_{25}$ der Probe)
polarographische Bestimmung: ($^4/_{25}$ der Probe)

*Resultate:*

Uranylnitratlösung

Angewendet wurden 10,4 $\mu$g Uran.

Gefunden wurden nach der *zweiten Ätherextraktion*:

$\alpha$) In $^4/_{25}$ der Probe nach der Natriumfluoridperlenmethode: 1,50 $\mu$g Uran. Dem entsprechen in der ganzen Probe 9,38 $\mu$g Uran; das sind 90,2% der angewendeten Uranmenge.

$\beta$) In $^4/_{25}$ der Probe durch polarographische Bestimmung: 1.64 $\mu$g Uran. Dem entsprechen in der ganzen Probe 10,25 $\mu$g Uran. bzw. 98,6% der angewendeten Uranmenge.

Nach *Ionenaustausch* wurden in $^4/_{25}$ der Probe polarographisch 1,56 $\mu$g Uran gefunden. Dem entsprechen in der ganzen Probe 9,75 $\mu$g Uran: das sind 93,7% der angewendeten Uranmenge.

Uranylnitrat-Kochsalzlösung

Angewendet wurden 10,4 $\mu$g Uran.

Gefunden wurden nach der *zweiten Ätherextraktion*:

$\alpha$) In $^4/_{25}$ der Probe durch Bestimmung nach der Natriumfluoridperlenmethode 1,55 $\mu$g. Dem entsprechen in der ganzen Probe 9,69 $\mu$g Uran; das sind 93,2% der angewendeten Uranmenge.

$\beta$) In $^4/_{25}$ der Probe durch polarographische Bestimmung 1,50 $\mu$g Uran. Dem entsprechen in der ganzen Probe 9,38 $\mu$g Uran; das sind 90,2% der angewendeten Uranmenge.

Nach *Ionenaustausch* wurden in $^4/_{25}$ der Probe polarographisch 1,69 $\mu$g Uran gefunden. Dem entsprechen in der ganzen Probe 10,56 $\mu$g Uran; das sind 101,6% der angewendeten Uranmenge.

*c) Analyse von Mineralien und einer Wasserprobe*

Zwecks Erprobung der neu ausgearbeiteten Urananreicherungsmethode mittels Ionenaustausches (Teil II) und der polarographischen Uranbestimmungsmethode (Teil IV) wurden Analysen verschiedenartiger Materialien ausgeführt. Mit Monazit und einem an Thorium und seltenen Erden reichen afrikanischen Flußsand wählten wir Materialien, deren Analyse eine Erprobung der neuen Methode unter extremen Bedingungen bedeutet. Die Behandlung dieser festen Proben erfolgte dabei bis einschließlich der ersten Ätherextraktion nach der von *Hahofer* und *Hecht*[4] für die Analyse von Tiefseesedimenten angegebenen Vorschrift: Aufschluß der pulverisierten Probe mit Soda, Kieselsäureabscheidung und Extraktion des Urans mit Äther. Anschließend wurden nach Auffüllen der Probelösung Teile davon nach vorangehendem Ionenaustausch polarographisch und parallel dazu nach einer zweiten Ätherextraktion mittels der Natriumfluoridperle fluorometrisch analysiert. Zur Analyse der Wasserprobe wurden 5 l Wasser eingedampft und der Eindampfrückstand nach der Vorschrift unmittelbar der Extraktion unterworfen.

Tabelle 2

| Material | Polarographisch gefunden $\mu$g U/ml Lösung | Mit der NaF-Perle gefunden: $\mu$g U/ml Lösung |
|---|---|---|
| Wiener Hochquellen-Trinkwasser | 0,48 * | 0,41 * |
| Apatit | 1,0 | 1,1 |
| „Monazit" Nr. 1 | 1,8 | 1,65 |
| „Monazit" Nr. 2 | 2,0 | 1,9 |
| Afrikanischer Flußsand Nr. 1 | 0,018 | 0,017 |
| Afrikanischer Flußsand Nr. 2 | 0,022 | 0,020 |
| Silikatisches Gesteinsmehl (Rückstand nach extraktiver technischer Urangewinnung) | 0,0040% | 0,0038% |

* Urangehalt im Liter.

Zum Vergleich der Urananreicherungsmethoden:

„Zweimalige Ätherextraktion" und „einmalige Ätherextraktion und darauffolgende Papierchromatographie" mögen die folgenden Analysenergebnisse dienen. Die Endbestimmung erfolgte fluorometrisch mittels der Natriumfluoridperle. Es wurden von den in Tabelle 3 angeführten Materialien getrennte Einwaagen verwendet und jeweils die ganze Probe zweimal mit Äther extrahiert bzw. zuerst extrahiert und dann papierchromatographiert, so daß in einem differierenden Endresultat nicht nur der durch die zweite Ätherextraktion bzw. die Papierchromatographie verursachte Fehler, sondern auch ein bis einschließlich der ersten Ätherextraktion begangener Arbeitsfehler enthalten ist.

Tabelle 3

| (Festes) Material Nr.* | Weitere Anreicherung nach 1. Ätherextraktion | Gefunden % U |
|---|---|---|
| 1 | 2. Ätherextraktion | 0,16 |
| | Papierchromatographie | 0,17 |
| 2 | 2. Ätherextraktion | 0,0019 |
| | Papierchromatographie | 0,0021 |

* Für die Angabe der Herkunft dieser Substanzen wurde keine Bewilligung erteilt.

*d) Ergebnis*

Die in Tab. 3 sowie auf S. 1296 u. 1297 bei Uranylnitrat- und Uranylnitrat-Kochsalzlösung angeführten Analysenwerte zeigen, daß die Trennmethode durch Ionenaustausch und die anschließende polarographische Bestimmungsmethode der an sich ausgezeichneten Methode: zweimalige Ätherextraktion und Uranbestimmung durch Messung der Fluoreszenzintensität von Natriumfluoridperlen[4] durchaus nicht unterlegen, sondern infolge einer kleineren Fehlergrenze sogar überlegen ist. Zudem bringt die neue Arbeitsmethode noch den Vorteil einer sehr großen Zeitersparnis. Während man für die zweite Ätherextraktion und die vorbereitenden Arbeiten zur Herstellung der Natriumfluoridprobe sowie die Messung der Fluoreszenzintensität der Perle rund $1^1/_2$ Tage benötigt, können die Ionenaustauschoperation und die anschließende polarographische Bestimmung innerhalb von 5 Stunden ausgeführt werden. Ein weiterer Vorteil der Ionenaustauschmethode ist der, daß auch bei Proben, die Thorium, die seltenen Erden und Blei enthalten, eine polarographische Endbestimmung des Urans durchgeführt werden kann, während eine solche nach einer zweiten Ätherextraktion nicht möglich ist, da dabei Spuren von Thorium und Cer mitextrahiert werden und die polaro-

graphische Messung (s. Teil IV) empfindlich stören. Auch erreicht man durch Ionenaustausch im Gegensatz zur zweiten Ätherextraktion eine Abtrennung von Neutralsalzen, die ebenfalls die polarographische Bestimmung sehr beeinträchtigen.

## IV. Polarographische Bestimmung von Mikrogrammengen Uran unter Anwendung der katalytischen Nitratwelle

Von

**R. Patzak**

Die ersten Arbeiten über das polarographische Verhalten von Uran stammen von *Herasymenko*[24], der die Untersuchungen in schwach saurem Medium ausführte. *Harris* und *Kolthoff* konnten seine Ergebnisse reproduzieren und darüber hinaus weitere Untersuchungen in ähnlichen Medien durchführen[25,26]. *Kolthoff* und *Cohn* nahmen ihre Untersuchungen in acetathaltigem Milieu vor[27]. *Harris*[28] empfahl für die analytische Anwendung 0,2-n Salzsäure als Zusatzelektrolyt. *Kwiatowski*, *Owens* und *Casto*[29] verwendeten 1,5-n Schwefelsäure als Leitsalz. *Strubl*[30] und *Kilner*[31] schlagen bei Anwesenheit größerer Eisenmengen 2-n Hydroxylaminhydrochlorid unter Salzsäurezusatz vor. Eine umfangreiche Übersicht über das polarographische Verhalten von Uran in den verschiedensten Zusatzelektrolyten ist in der Monographie über das Manhattan Project[20] (Kap. 25) zu finden. Von wesentlichen, den Analytiker interessierenden Arbeiten seien im folgenden noch einige weitere Literaturstellen jüngeren Datums erwähnt, z. B. eine Schnellbestimmung von Uran in Erzen unter Verwendung von Oxalsäure-Schwefelsäure-Mischungen als Leitelektrolyt von *Legge*[32]. *Přibil* und *Blazek*[33] empfehlen zur Eliminierung von Störungen bei Analysen die Verwendung von Komplexon(III), da die meisten der die Analyse störenden Ionen mit diesem Reagens stabile Komplexe liefern. Uran(VI)-ion reagiert damit nicht. *Vouk*, *Brancics* und *Weber*[34,35] verwenden hingegen zu Uranbestimmungen bei einem Gehalt von 5 bis 50 $\mu$g/ml einen Salicylsäure-Schwefelsäure-Zusatzelektrolyt. *Dolezal* und *Adam*[36] führen ihre Analysen in einem aus Carbonat-Tiron bestehenden Grundelektrolyten aus, dem sie noch Komplexon(III) und Kaliumcyanid zur Beseitigung der störenden Ionen zusetzten. *Susic*, *Gal* und *Cuker*[37] empfehlen eine Ascorbinsäure-Leitsalz-Lösung zur polarographischen Uranbestimmung in Erzen. Bei allen hier angeführten Methoden soll die Urankonzentration der Meßlösung $5 \cdot 10^{-5}$-Molarität nicht unterschreiten.

In Abwesenheit mehrwertiger Kationen zeigt das Nitration keine polarographische Welle vor der Zersetzung des Grundelektrolyten, weder in neutraler noch in alkalischer oder schwach saurer Lösung[38,39]. Bei

gleichzeitiger Anwesenheit von Ionen der Erdalkalimetalle tritt eine polarographische Welle in der Nähe von — 1,7 Volt gegen die Normalkalomelelektrode auf. Sind Ionen der seltenen Erden in der Lösung anwesend, so liegt eine ähnliche Welle in der Nähe von — 1,2 Volt gegen die Normalkalomelelektrode. *Kolthoff, Harris* und *Matsuyama*[40] entdeckten, daß die Anwesenheit des Uranylions ebenfalls die Reduktion des Nitrations katalysiert und bei Potentialwerten der zweiten Uranwelle eine katalytische Nitratwelle hervorruft. Obwohl sehr viele Vorschläge über den Mechanismus der dieser Welle zugrundeliegenden Reaktion gemacht wurden[40–43], konnten genauere Angaben über die Reaktionsprodukte und deren Mengenverhältnisse erst in jüngerer Zeit durch die Untersuchungen von *Collat* und *Lingane*[44] erhalten werden. Ohne auf einzelne Ergebnisse näher einzugehen, soll hier lediglich festgehalten werden, daß es sich höchstwahrscheinlich um verschiedene Reaktionen handeln dürfte, je nachdem, ob Uranylion oder Ionen der seltenen Erden als Katalysatoren verwendet werden. Die ersten Versuche, diese katalytische Welle zur Bestimmung geringer Uranmengen zu benützen, stammen von *Harris* und *Kolthoff*[25]. Diese Verfasser arbeiten mit der folgenden Grundlösung: $1 \cdot 10^{-3}$-m $KNO_3$, $1 \cdot 10^{-2}$-m HCl und $1 \cdot 10^{-1}$-m KCl. Sie bestimmen den Diffusionsstrom bei — 1,2 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode. In Tabelle 4 sind die von *Harris* und *Kolthoff*[25] gefundenen Werte sowie die von uns unter den gleichen Bedingungen bestimmten Werte gegenübergestellt. Aus den Untersuchungen

Tabelle 4

| Nach *W. E. Harris* und *I. M. Kolthoff*[25] | | Eigene Untersuchungen | |
|---|---|---|---|
| Urankonzentration m | Diffusionsstrom in $\mu$A | Urankonzentration m | Diffusionsstrom in $\mu$A |
| $3 \cdot 10^{-7}$ | 0,26 | $9{,}0 \cdot 10^{-7}$ | 0,70 |
| $9{,}6 \cdot 10^{-7}$ | 0,62 | | |
| $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ | 1,10 | $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ | 2,4 |
| $7{,}3 \cdot 10^{-6}$ | 3,29 | $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ | 4,12 |
| $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ | 5,56 | | |
| $2{,}58 \cdot 10^{-5}$ | 9,71 | | |

jener Autoren geht hervor, daß sehr viele Schwermetallionen und eine Anzahl Anionen, die schwerlösliche Salze oder Komplexe bilden, störend wirken. Diese große Störanfälligkeit der Welle dürfte der Hauptgrund dafür sein, daß sie bisher keine praktische Anwendung in der Bestimmung geringer Uranmengen gefunden hat. Wie die Trennungsversuche mit Ionenaustauschern in unserem Laboratorium zeigten, ist eine quantitative Abtrennung des Urans mit Hilfe von Amberlite I. R. A.-400 von jenen Ionen möglich, die bei der Ätherextraktion teilweise mit dem Uran in die

Ätherschicht übergehen (Teil III). Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Ionen Cer(IV), Thorium(IV) und Eisen(III). Da, wie schon weiter oben festgestellt wurde, diese Ionen ebenfalls in der Nähe von — 1,0 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode eine katalytische Nitratwelle erzeugen, war es erst durch den Gebrauch von Ionenaustauschern möglich, sich näher mit der praktischen Anwendung der katalytischen Welle zur Bestimmung von Mikrogrammengen Uran in Gesteinen und Wasserproben zu beschäftigen. Die Urankonzentration liegt in den Meerwasserproben in der Regel zwischen 1 und 3 $\mu$g Uran/l. Infolgedessen ist die Lösung, in der die Endbestimmung ausgeführt wird, 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$-m an Uran, wenn man bei der polarographischen Aufnahme mit nicht zu kleinen Volumina arbeiten und genügend Material für eine Doppelbestimmung bereit haben will. Diese Urankonzentration liegt schon an der untersten Grenze der von *Harris* und *Kolthoff* angegebenen Grundlösung und die Polarogramme solcher Lösungen sind nach unseren Erfahrungen nur sehr ungenau auswertbar. Da *Crompton*, *Tichenor* und *Young*[45] mit einem Grundelektrolyten der Zusammensetzung $3 \cdot 10^{-2}$-m $NaNO_3$, $2 \cdot 10^{-2}$-m $HNO_3$, $5 \cdot 10^{-3}$-m NaCl und 0,0002% Methylrot noch bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-8}$-m Uran gut auswertbare Wellen erhielten, schien es notwendig, den Einfluß

der Wasserstoffionenkonzentration,
der Nitrationenkonzentration,
der Uranylionenkonzentration und
des Salzgehaltes

auf die Höhe des Diffusionsstromes, die Steigung und die Lage der Welle zu untersuchen.

*1. Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Konzentration der Wasserstoff- und der Nitrationen*

Die Abhängigkeit des Diffusionsstromes bei einer Urankonzentration von $0{,}9 \cdot 10^{-6}$-m von dem Nitratgehalt der Lösung im Bereich von 1 bis $40 \cdot 10^{-3}$-m ist für fünf verschiedene Wasserstoffionenkonzentrationen in der Abb. 4 graphisch dargestellt. Die dargestellten Kurven lassen deutlich eine Gliederung in drei Teile erkennen. Während für den ersten Teil eine geringe Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Konzentration der Nitrationen gegeben ist und keine allzu große Beeinflussung durch die Konzentration der Wasserstoffionen erfolgt, ist für den zweiten Teil eine starke Abhängigkeit des Diffusionsstromes von den beiden Konzentrationen charakteristisch. Im dritten Teil wird der Diffusionsstrom unabhängig von der Konzentration der Nitrationen und erreicht je nach der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration eine konstante Größe.

*2. Abhängigkeit der Lage und der Form der Welle von der Konzentration der Wasserstoffionen und der Nitrationen*

Nicht nur der Wert des Diffusionsstromes wird durch die Konzentration der beiden Ionen beeinflußt, sondern, wie unsere Versuche (Tab. 5) zeigen, ist die Lage des Halbstufenpotentials und die Steigung der Welle durch die Konzentration der beiden Ionen beeinflußbar. Wenn das Verhältnis von $C_{NO_3^-}/C_{H^+}$ gleich eins ist, stimmt das Halb-

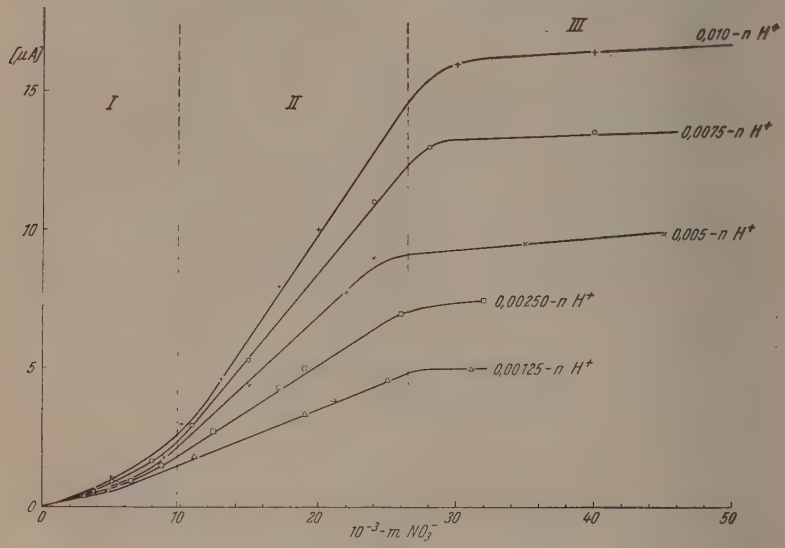



Abb. 4

stufenpotential der katalytischen Welle mit dem der zweiten Uranwelle [U(V) → U(III)] in schwach saurer Lösung überein[28]. Bei einer Erhöhung der Nitrationenkonzentration nimmt die Steigung der Kurve ab und es verschiebt sich das Halbstufenpotential zu negativeren Werten. Diese Verschiebung des Halbstufenpotentials ist wesentlich größer, als sich aus der Änderung der Steigung errechnen läßt. Daher dürfte die Erhöhung der ionalen Konzentration ebenfalls einen Beitrag zur Verschiebung des Halbstufenpotentials liefern. Darüber hinaus beeinflussen diese beiden Konzentrationen noch die Größe eines auftretenden Maximums, das durch Zusatz von Methylrot oder Tylose unterdrückt werden kann. Weil jedoch durch den Zusatz dieser Maximadämpfer die Kurvenform und ihre Lage mitbeeinflußt wird, ist es günstiger, wie weiter unten gezeigt wird, den Grundelektrolyten der zu er-

wartenden Urankonzentration anzupassen und damit in Bereichen des Diffusionsstromes zu arbeiten, wo keine Maxima auftreten können.

Tabelle 5

| $C_{NO_3^-}$ | $C_{H^+}$ | Halbstufenpotential gegen ges. Kalomelelektrode | $E / \log \frac{i}{i_d - i}$ mV | Maximum |
|---|---|---|---|---|
| 0,00225 | 0,00125 | — 0,94 | 120 | — |
| 325 | 0,00125 | — 0,95 | 130 | — |
| 425 | 0,00125 | — 0,96 | 140 | — |
| 525 | 0,00125 | — 0,97 | 140 | — |
| 1125 | 0,00125 | — 1,04 | 160 | ++ |
| 1925 | 0,00125 | — 1,10 | 180 | ++ |
| 0,00350 | 0,00250 | — 0,94 | 120 | — |
| 450 | 0,00250 | — 0,94 | 120 | — |
| 650 | 0,00250 | — 0,97 | 140 | — |
| 1050 | 0,00250 | — 1,00 | 160 | + |
| 2250 | 0,00250 | — 1,10 | 180 | ++ |
| 3250 | 0,00250 | — 1,14 | 190 | ++ |
| 0,00500 | 0,00500 | — 0,94 | 120 | — |
| 900 | 0,00500 | — 0,95 | 130 | + |
| 1500 | 0,00500 | — 1,02 | 160 | ++ |
| 2500 | 0,00500 | — 1,09 | 180 | ++ |
| 3500 | 0,00500 | — 1,10 | 180 | — |
| 0,00750 | 0,00750 | — 0,94 | 120 | — |
| 950 | 0,00750 | — 0,96 | 140 | — |
| 1150 | 0,00750 | — 0,97 | 140 | + |
| 1350 | 0,00750 | — 1,00 | 160 | ++ |
| 2250 | 0,00750 | — 1,09 | 190 | — |
| 0,01000 | 0,01000 | — 0,94 | 120 | — |
| 1400 | 0,01000 | — 0,96 | 140 | + |
| 2000 | 0,01000 | — 1,00 | 160 | + |
| 3000 | 0,01000 | — 1,11 | 180 | — |
| 0,01000 | 0,02000 | — 0,94 | 120 | — |
| 2000 | 0,02000 | — 0,94 | 120 | + |

\+ Schwach ausgeprägtes Maximum.
++ Stark ausgeprägtes Maximum.

### *3. Die Wahl des Grundelektrolyten*

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abb. 4 und Tabelle 5 sind bei der Auswahl der Grundlösung die folgenden beiden Forderungen, die für das Zustandekommen gut auswertbarer Polarogramme notwendig sind, zu erfüllen:

a) Es ist durch die Wahl eines Elektrolyten mit einem nahe an eins liegenden $C_{NO_3^-}/C_{H^+}$ ein möglichst positives Halbstufenpotential einzustellen und

b) die absolute Größe der Nitrat- und der Wasserstoffionenkonzentration so zu wählen, daß ein möglichst großer Diffusionsstrom erreicht, jedoch das Auftreten eines Maximums vermieden wird.

Man arbeitet daher, wenn es nicht extrem kleine Konzentrationen an Uran anders notwendig machen, im ersten Teil der Kurve von Abb. 4.

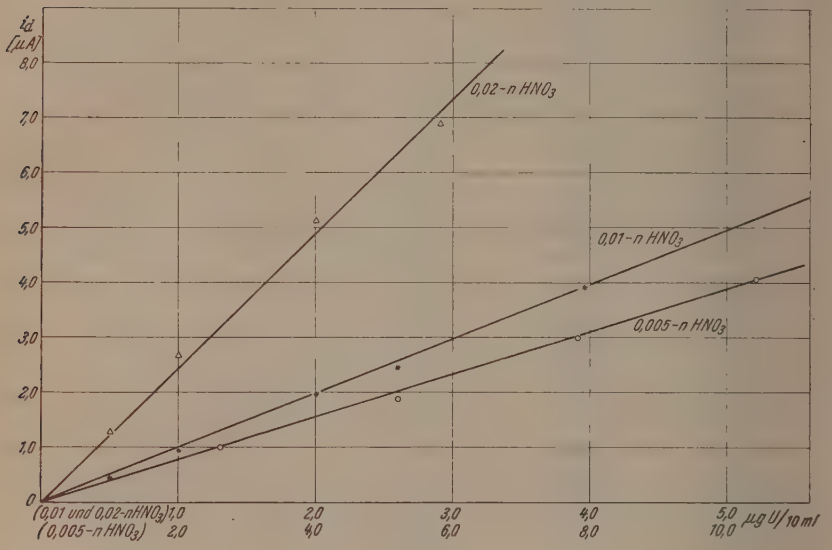



Abb. 5

Die beiden oben angeführten Forderungen werden am besten von reinen Salpetersäurelösungen bestimmter Konzentration erfüllt. Die Verwendung einer reinen Säurelösung als Zusatzelektrolyt hat außerdem den Vorteil, daß die Probe ohne besonders lästige Arbeitsoperationen nach dem Polarographieren noch für andere Messungen zur Verfügung steht.

*4. Die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Uranylionenkonzentration*

In Abb. 5 sind für drei verschiedene Salpetersäurekonzentrationen die bei Uranmengen zwischen 0,01 μg und 1,0 μg/ml bestimmten Diffusionsstromwerte gegen die Urankonzentration aufgetragen. Die Abhängigkeit in dem untersuchten Bereich ist streng linear und die Genauigkeit der Uranbestimmung in diesem Konzentrationsbereich ± 5%

bei Verwendung obiger Zusatzelektrolyte. Durch die Auswahl des Meßgefäßes und des sich daraus ergebenden Meßvolumens ist es möglich, Uranmengen von 0,01 bis 10 $\mu$g Uran nach derselben Methode zu bestimmen.

### *5. Der Einfluß von Fremdionen*

Von den Ionen, die zusammen mit dem Uran mit Äther extrahierbar sind, stören Cer(IV), Thorium(IV) und Eisen(III) schon in kleinen Konzentrationen die Welle. Erst nach Anwendung der Ionenaustauscheroperation ist auch noch bei 80000fachem Überschuß obiger Ionen die Aufnahme gut auswertbarer Polarogramme möglich.

### *6. Apparatur*

Die Messungen wurden mit einem Sargent-Polarographen Modell XXI, einem Tintenschreibergerät, ausgeführt. Für kleine Uranmengen (unter 0,2 $\mu$g) wurde eine Mikrozelle mit einem Arbeitsvolumen von 0,5 ml verwendet. Alle übrigen Untersuchungen wurden mit einer von *Hume* und *Harris*[46] angegebenen Zelle durchgeführt. Die Kapillarcharakteristik $m^{2/3}\, t^{1/6}$ war 1,7 $mg^{2/3}\, sec^{-1/2}$. Die Elektrolysenzellen wurden in einem Thermostaten verwendet, der auf eine Temperatur von 25° C $\pm$ 0,1° C eingestellt war.

### *7. Lösungen und Reagenzien*

Alle verwendeten Reagenzien waren „p. a." (Merck) und die verwendeten Lösungen wurden daraus mit dreifach dest. Wasser bereitet.

### *8. Arbeitsvorschrift*

Die nach S. 1292 und 1293 erhaltene Probelösung, die das Uran enthält, wird in einer geeigneten Quarzschale* auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die Probe wird nach dem Erkalten mit 10 ml (bei Verwendung der Mikrozelle mit 1 ml) 0,01-n $HNO_3$ aufgenommen und die Lösung in die Polarographenzelle übergespült. Nach 10 bis 15 Minuten langem Durchperlen von gereinigtem Stickstoff zwecks Verdrängung des in der Probe gelösten Sauerstoffes wird das Polarogramm, bei — 0,5 Volt beginnend, mit 2,0 Volt Brückenspannung aufgenommen. Die Zelle wird nach jeder Messung sorgfältig mit dreifach dest. Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Zeigt das Polarogramm der Welle ein starkes Maximum, so ist es günstig, die Probe mit einem genau bekanntem Volumen dreifach dest. Wassers zu verdünnen und dadurch die Konzentration der Salpetersäure zu ver-

* Bei Anwendung von Platinschalen traten Störungen durch katalytische Wasserstoffentwicklung auf.

ringern, oder aber die Bestimmung unter den gleichen Bedingungen mit einer kleineren Probe zu wiederholen. Steht keine weitere Probe zur Verfügung, so wird nach der polarographischen Aufnahme die Probelösung quantitativ nach Entfernen des Quecksilbers in eine Quarzschale gespült und nach dem Eindampfen zur Trockne in einem entsprechend größeren Volumen 0,01-n $HNO_3$ gelöst. Bei sehr kleinen Urankonzentrationen kann die Probe nach dem Eindampfen in einer Quarzschale in 1 ml 0,01-n $HNO_3$ neu gelöst und die Aufnahme mit der Mikrozelle wiederholt werden. Eine wiederholte Überprüfung der Eichkurven ist zu empfehlen.

## Zusammenfassung

Es wird eine einfache, rasche und quantitative Trennungsmethode von Mikrogrammengen Uran von jenen Elementen, die nach einmaliger Ätherextraktion aus salpetersaurer Lösung neben dem Uran im Extrakt auftreten können, angegeben. Das Uranylion bildet im $p_H$-Bereich von 4,25 bis 5,25 zum Unterschied von den anderen in Frage kommenden Elementen einen negativ geladenen Acetatkomplex, der vom stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 ($Ac^-$) festgehalten wird und leicht wieder mit 0,8-n Salzsäure eluierbar ist.

Zur Endbestimmung des Urans im Eluat wird die erstmalig von *Harris* und *Kolthoff* angegebene polarographische Methode der katalytischen Nitratwelle in verbesserter Form angewendet. Es wurden die Eigenschaften der polarographischen Welle von Mikrogrammengen Uran in nitrathaltigem Zusatzelektrolyten als Funktion von Nitrat-, Wasserstoffionen- und Salzkonzentration untersucht. Die daraus gewonnenen Ergebnisse gestatten nach Abtrennung aller mehrwertigen Kationen mit dem Ionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 eine rasche und genaue Bestimmung von Uranmengen zwischen 0,1 und 10 $\mu$g in Gesteinen und natürlichen Wässern.

Dabei wurde an Testlösungen und Mineralen festgestellt, daß die polarographische Uranbestimmung nach vorhergehender Urananreicherung durch einmalige Ätherextraktion und anschließenden Ionenaustausch sich gegenüber der früher verwendeten Uranbestimmungsmethode mittels der Natriumfluoridperle (nach vorhergehender Urananreicherung durch zweimalige Ätherextraktion) durch größere Genauigkeit, aber vor allem durch geringeren Zeitaufwand auszeichnet.

## Summary

A method is given for the simple, rapid, and quantitative separation of microgram quantities of uranium from those elements which, following a single ether extraction from nitric acid solution, may enter the extract along with the uranium. In contrast to the other elements concerned, the uranyl

ion forms a negatively charged acetate complex in the $p_H$ range 4.25- 5.25. This product is retained by the strongly basic anion exchanger Amberlite I. R. A.-400 ($Ac^-$) and can readily be eluted again by means of 0.8 *N* hydrochloric acid.

The uranium in the eluate is finally determined by an improved form of the polarographic method announced by *Harris* and *Kolthoff* involving the catalytic nitrate wave. A study was made of the characteristics of the polarographic wave of microgram amounts of uranium in nitrate-containing added electrolytes as function of nitrate, hydrogen, and salt concentrations. After removing all polyvalent cations by means of the ion exchanger Amberlite I. R. A.-400, the findings permitted a rapid and accurate determination of quantities of uranium between 0.1 and 10 $\mu$g in rocks and natural waters.

On the basis of test solutions and minerals, it was found that the polarographic determination of uranium, following previous accumulation of the uranium by a single extraction with ether and subsequent ion exchange, is more accurate and particularly consumes far less time than the method previously employed which made use of the sodium fluoride bead (after preliminary accumulation of the uranium by extracting twice with ether).

**Résumé**

Description d'une méthode simple, rapide et quantitative permettant la séparation de quantités d'uranium de l'ordre de grandeur du microgramme de tous autres éléments subsistant dans un unique extrait à l'éther d'une solution nitrique acide. Dans la zone de $p_H$ comprise entre 4,25 et 5,25, et contrairement aux autres ions présents, l'ion uranyle donne lieu à la formation d'un acétate complexe, chargé négativement qui est retenu par un échangeur d'anion fortement basique: l'Amberlite I. R. A.-400 ($Ac^-$); il peut être ensuite aisément élué par l'acide chlorhydrique 0,8 N.

Le dosage final de l'uranium dans l'éluat est effectué à l'aide d'une forme améliorée de la méthode polarographique de *Harris* et *Kolthoff* basée sur l'étude de la vague de nitrate catalytique. L'auteur a étudié les propriétés de la vague correspondant à des quantités d'uranium de l'ordre de grandeur du microgramme, dans des solutions comportant des électrolytes d'addition à base de nitrates, en fonction de la concentration du nitrate, de l'ion hydrogène et de sels. Les résultats obtenus ont permis d'établir qu'après l'élimination de tous les cathions polyvalents à l'aide de l'échangeur d'ions Amberlite I. R. A.-400, il est possible d'effectuer un dosage rapide et précis de quantités d'uranium comprises entre 0,1 et 10 $\mu$g dans les minéraux et les eaux naturelles.

Des essais effectués sur des solutions et des minéraux types ont permis d'établir les conclusions suivantes. On obtient des résultats plus précis et gagne un temps considérable lorsqu'on remplace l'ancienne méthode de dosage de l'uranium à la perle de fluorure de sodium (qui comportait un enrichissement préalable par double extraction à l'éther) par la méthode polarographique (qui ne comporte qu'une extraction unique à l'éther suivie d'un traitement sur échangeur d'ion).

**Literatur**

[1] *J. J. Joly*, Phil. Mag. (6) **16**, 190 (1908). *H. Pettersson*, Teneur en radium des dépôts de mer profonde. Monaco: Imp. de Monaco. 1930. *C. S. Piggot*, Amer. J. Science (5) **25**, 229 (1933).

[2] *E. Føyn, B. Karlik, H. Pettersson* und *E. Rona*, Göteborgs Kgl. Vetenskaps-Vitterhets-Samhäll. Handl. Ser. B. **6**, Nr. 12 (1939); Nature **143**, 275 (1939).

[3] *C. S. Piggot* und *W. D. Urry*, Amer. J. Science **239**, 8 (1941). *W. D. Urry*, ebendort, 191. *T. Bernert*, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. IIa **160**, 99 (1951). *V. Kröll*, Nature **171**, 742 (1953).

[4] *E. Picciotti* und *N. Isaac*, Nature **171**, 142 (1953). *E. Hahofer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417. *V. Kröll*, Rpts. Swedish Deap-Sea Expedition, im Druck. *E. Tomic*, Dissertation, Universität Wien, 1955. *F. F. Koczy* und *F. Hecht*, Rpts. Swedish Deap-Sea Expedition, in Vorbereitung.

[5] *H. Pettersson*, Anz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. IIa, 127 (1937).

[6] *H. Pettersson*, Amer. Scientist **41**, 245 (1953); derselbe, in *H. Faul*, Editor, Nuclear Geology. New York: Wiley. 1954. S. 115.

[7] *F. F. Koczy, E. Tomic* und *F. Hecht*, Geochim. Cosmochim. Acta, im Druck.

[8] *K. G. Bell*, in *H. Faul*, l. c., S. 98.

[9] *K. Strøm*, Nature **162**, 922 (1948).

[10] *F. Hecht* und *F. Korkisch*, Mikrochem. **28**, 30 (1939/40).

[11] *F. Hecht* und *A. Grünwald*, Mikrochem. **30**, 279 (1942).

[12] *F. Hernegger* und *B. Karlik*, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. IIa **144**, 217 (1935).

[13] Vgl. *E. Broda* und *T. Schönfeld* in: Handbuch der Mikrochemischen Methoden, Bd. II, herausgegeben von *F. Hecht* und *M. K. Zacherl*. Wien: Springer-Verlag. 1955. S. 186.

[14] *D. C. Stewart* und *W. C. Bentley*, Science **120**, 50 (1954).

[15] *E. Tomic* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 896.

[16] *R. Klement*, Z. analyt. Chem. **145**, 9 (1955).

[17] *R. Klement*, Chem.-Ztg. **77**, 334 (1953).

[18] *K. A. Kraus* und *G. E. Moore*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3972 (1955).

[19] *D. Dyrssen*, Svensk Kem. Tidskr. **62**, 153 (1950).

[20] *C. J. Rodden*, Analytical Chemistry of the Manhattan Project (National Energy Series, Manhattan Project Technical Section, Div. VIII, vol. 1). New York-Toronto-London: MacGraw-Hill Book Comp. 1950. S. 9.

[21] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley. Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. S. 95.

[22] *J. Korkisch* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1230.

[23] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mh. Chem. **53/54**, 596 (1929).

[24] *P. Herasymenko*, Trans. Faraday Soc. **24**, 272 (1928).

[25] *W. E. Harris* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1484 (1945).

[26] *W. E. Harris* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1175 (1946).

[27] *I. M. Kolthoff* und *G. Cohn*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 412 (1942).

[28] *W. E. Harris*, PhD. thesis, University of Minnesota, 1945.

[29] *K. Kwiatowski, J. Owens* und *C. C. Casto*, Report-CD-564 (CC-AN), Jan. 16, 1945.

[30] *R. Strubl*, Coll. Czech. Chem. Comm. **10**, 466 (1938).

[31] *S. B. Kilner*, Report RL-4.6.9. Nov. 30, 1942.

[32] *D. Legge*, Analyt. Chemistry **26**, 1617 (1954).

[33] *R. Přibil* und *A. Blazek*, Coll. Czech. Chem. Comm. **16**, 567 (1951).

[34] *V. B. Vouk, M. Brancics* und *O. A. Weber*, Arhiv za Kemiju **25**, 225 (1954).

[35] *V. B. Vouk, M. Brancics* und *O. A. Weber*, Arhiv za Kemiju **25**, 235 (1954).
[36] *J, Dolezal* und *J. Adam*, Chem. Listy **48**, 32 (1954).
[37] *M. Susic, I. Gal* und *E. Cuker*, Analyt. Chim. Acta **11**, 586 (1955).
[38] *M. Tokuoka*, Coll. Czech. Chem. Comm. **4**, 444 (1932).
[39] *M. Tokuoka* und *J. Ružicka*, Coll. Czech. Chem. Comm. **6**, 339 (1934).
[40] *I. M. Kolthoff, W. E. Harris* und *G. Matsuyama*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1782 (1944).
[41] *B. Keilin* und *J. W. Otvos*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2665 (1946).
[42] *L. Meites*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4115 (1951).
[43] *F. Kaufman, H. J. Cook* und *S. M. Davis*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4997 (1952).
[44] *J. W. Collat* und *J. J. Lingane*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4214 (1954).
[45] *C. E. Crompton, R. T. Tichenor* und *H. A. Young*, Report CD-GS-35, Apr. 10, 1945.
[46] *D. N. Hume* und *W. E. Harris*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 465 (1943).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brazil

# Some Applications of Fusion Reactions with Zinc Chloride in Inorganic Spot Test Analysis*

By

**Fritz Feigl** and **Alcides Caldas**

(Translated by *Ralph E. Oesper*, University of Cincinnati)

*(Received January 24, 1956)*

*Gooch* and *Kreider*[1] reported that fusion of alkali perchlorate with zinc chloride in a current of carbon dioxide yields chlorine, which can be detected by means of starch iodide. The reaction is

$$MeClO_4 + 4\ ZnCl_2 \rightarrow 4\ ZnO + MeCl + 4\ Cl_2.$$

Attempts to adapt this reaction into a spot test for perchlorate showed that iodide-starch paper held over the mouth of the test tube was turned blue when hydrated zinc chloride was heated alone. It seemed logical to bring this evolution of chlorine into relationship with processes which occur when hydrated zinc chloride is heated with certain materials. The following series of reactions may be postulated:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)Cl + HCl, \quad (1)$$

$$Zn(OH)Cl \rightarrow ZnO + HCl, \quad (2)$$

$$2\ HCl + O \rightarrow H_2O + Cl_2. \quad (3)$$

The rapid oxidation to chlorine (3) is obviously ascribable to the fact that the hydrogen chloride is produced in its anhydrous, highly reactive form in (1) and (2).

The fact that hydrated zinc chloride or the evaporation residues of its solutions function as donors of 100% hydrogen chloride, led to the expectation that fusion with zinc chloride (m. p. 365° C) might rapidly accomplish reactions which cannot be realized with concentrated

* This paper is kindly dedicated to Prof. Dr. *R. Strebinger* on the occasion of his 70th birthday.

hydrochloric acid (b. p. 110° C) or which proceed but slowly. It was found that alkali nitrate or nitrite when heated with zinc chloride left residues containing no detectable nitrate or nitrite. Sulfidic ores (galena, pyrites, chalcopyrite) yield hydrogen sulfide and the corresponding metal chloride when fused with zinc chloride. Almost quantitative yields of lead chloride resulted from 2-g portions of galena. Alkali chromates and bichromates give chromyl chloride. Lead dioxide was converted into lead chloride with loss of chlorine, but the analogous reaction with manganese dioxide does not occur.

These examples amply demonstrate the activity of zinc chloride melts as donors of anhydrous hydrogen chloride. It is likely that the production of chlorine in the study by *Gooch* and *Kreider* was due to the release of perchloric acid from the alkali perchlorate by the hydrogen chloride (produced by the zinc chloride) followed by the reaction:

$$HClO_4 + 7\ HCl \rightarrow 4\ H_2O + 4\ Cl_2.$$

The following processes, which can be accomplished with zinc chloride fusions, but not with aqueous hydrochloric acid, no matter how concentrated, have analytical significance:

1. Decomposition of silicates with formation of metal chloride.
2. Reduction of white $Nb_2O_5$ to blue-black $NbO_2$.

The decomposition of minerals involves displacement reactions such as

$$CaSiO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + SiO_2 + H_2O. \qquad (4)$$

When niobium pentoxide is fused with zinc chloride, a redox reaction ensues:

$$Nb_2O_5 + 2\ HCl \rightarrow 2\ NbO_2 + H_2O + Cl_2. \qquad (5)$$

As shown in VI, there is an additional effect to be considered, namely a release of oxygen brought about by zinc chloride.

Since, under the conditions used here, silicates do not melt with niobium pentoxide, (4) and (5) involve surprisingly extensive topochemical reactions of anhydrous hydrogen chloride on the surface of solids. The same is true of the other instances referred to here of reactions with molten zinc chloride. The tests described in this paper are therefore new and interesting contributions to the analytical importance of solid body reactions[2].

### *I. Detection of Calcium in Silicates*

The calcium ions liberated from silicates by fusion with zinc chloride can be detected through the formation of red-violet basic calcium rhodizonate. The identification limit of this test is 1 $\mu$g calcium[3].

*Procedure:* A little of the finely ground sample along with a drop of 50% zinc chloride solution is evaporated to dryness in a quartz crucible or platinum spoon. The residue is brought to fusion over a small flame. After cooling, the solid mass is transferred to a small conical tube by means of two drops of hot hydrochloric acid (1 : 20) and centrifuged. A drop of the clear liquid is placed on a spot plate and treated with a drop of freshly prepared 0.2% sodium rhodizonate solution and three drops of concentrated ammonium hydroxide. The mixture is stirred by blowing on it through a pipette. If calcium is present, a violet precipitate or color appears. When dealing with very small amounts of calcium, a comparison blank is necessary because zinc chloride itself often gives a positive response due to a slight contamination with lead and calcium.

When calcium is to be detected in the presence of lead, as in lead glass, the residue from the zinc chloride fusion should be taken up in an excess of carbonate-free ammonium hydroxide and centrifuged. The centrifugate will be free of lead, and the calcium test can be made on this solution despite the unavoidable loss of calcium.

### *II. Detection of Magnesium in Silicates*

The magnesium set free by the zinc chloride fusion can be revealed by the formation of a blue color lake with *p*-nitrobenzene-azo-$\alpha$-naphthol. The limit of identification of this test is 0.2 $\mu$g magnesium[4].

*Procedure:* The decomposition with zinc chloride and centrifugation are as described in I. A drop of the clear centrifugate is treated on a spot plate with drops of the alkaline dye solution until the color of the latter prevails. The zinc is then removed by adding several cg of solid potassium cyanide and stirring. In the presence of magnesium, a blue precipitate or color appears. A blank is recommended when only slight amounts of magnesium are suspected.

The reagent solution contains 1 mg of the dye in 100 ml of 2 *N* alkali hydroxide.

### *III. Detection of Potassium in Silicates*

The precipitation reaction with tetraphenylboron sodium[5] is used to detect the potassium ions liberated in the zinc chloride melt. As a spot test, this reaction has an identification limit of 1 $\mu$g potassium.

*Procedure:* The finely pulverized sample is mixed with zinc chloride and melted in the loop of a platinum wire. After cooling, the loop is dipped into several drops of water in a small conical tube to loosen the sintered mass. The cake is crushed with a glass rod and the liquid centrifuged. A drop of 1% solution of tetraphenylboron sodium is added. Depending on the quantity of potassium present, a white precipitate or turbidity appears at once or within several minutes.

### *IV. Detection of Ferrous Iron in Silicates and in Acid-Resistant Silica-Free Minerals*

The color reaction with $\alpha,\alpha'$-dipyridyl is employed to reveal the ferrous ions released by the zinc chloride fusion. The identification limit is 0.03 $\mu$g iron[6]. $\alpha,\alpha'$-phenanthroline, which acts analogously, may be substituted for the $\alpha,\alpha'$-dipyridyl[7]. The detection of slight amounts of iron is impaired by the high concentration of $Zn^{2+}$ ions because the formation of colorless zinc-dipyridyl ions consumes the reagent. This interference is averted by adding ammonium hydroxide [formation of $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ions with liberation of the dipyridyl].

*Procedure:* A little of the finely ground sample is fused with zinc chloride in the loop of a platinum wire. After cooling, the bead is dissolved off of the loop by a drop or two of 2% solution of $\alpha,\alpha'$-dipyridyl in dilute hydrochloric acid (spot plate or micro test tube). If iron is present, the solution becomes pink, and turns red after the addition of several drops of concentrated ammonium hydroxide.

This procedure will reveal ferrous iron in acid-resistant silica-free minerals. Positive results were obtained with: wolframite ($FeWO_4$), ilmenite ($FeTiO_3$), chromite ($FeCr_2O_4$), columbite (Fe, Mn)(Nb, Ta)$_2O_6$.

### *V. Detection of Nickel in Silicate Rocks*

The familiar dimethylglyoxime reaction is used to detect the nickel ions set free in the zinc chloride fusion.

*Procedure:* A little of the powdered mineral is fused with zinc chloride in a platinum loop. After cooling, the bead is removed from the wire by stirring it in a depression of a spot plate with several drops of warm water. A drop of 1% alcoholic solution of dimethylglyoxime and several drops of concentrated ammonium hydroxide are added. A red precipitate shows the presence of nickel.

When dealing with silicates which are very poor in nickel, it is advisable to make the fusion in a platinum spoon. After cooling, the sintered product should be transferred to a small conical tube by means of a drop or two of concentrated ammonium hydroxide. After centrifuging, a drop of dimethylglyoxime solution is introduced.

With minerals which contain ferrous iron, the liberated ferrous irons yield a red color with dimethylglyoxime and ammonia[8], and so may simulate nickel. If iron-bearing silicates are suspected (and confirmed by IV) the ammoniacal suspension should be warmed with a drop of hydrogen peroxide before centrifuging. Ferric hydroxide is precipitated and the nickel remains in the solution.

The test has been successfully employed in the field for nickel-poor silicates. Moreover, it readily reveals nickel in chrysoprase (Ni, Al, Fe-silicate), and connarite (Ni, Al-silicate).

### *VI. Differentiation of Niobium and Tantalum Pentoxide*

When niobium pentoxide is heated with zinc chloride, a blue-black product results, which has the properties described by *Sidgwick*[9] for niobium dioxide. Therefore, it is probable that the formation of $NbO_2$ results not exclusively through the redox reaction with anhydrous hydrogen chloride as given in (5) also because but in contact with molten zinc chloride niobium pentoxide decomposes:

$$Nb_2O_5 \rightarrow 2\ NbO_2 + O. \qquad (6)$$

Since zinc chloride does not appear as a participant in (6) and since $Nb_2O_5$ is heat-stable, this decomposition of the pentoxide represents a reaction accelerated by the zinc chloride, in other words, this is a case of heterogeneous catalysis. This postulate is supported by the finding that a blue product likewise results when a dry mixture of niobium pentoxide and an alkali bromide (or chloride) is heated. The reaction

$$Nb_2O_5 + 2\ KBr \rightarrow 2\ NbO_2 + K_2O + Br_2$$

certainly does not occur in the sintering reaction because the sinter cake shows no alkaline reaction, and even on heating there is no splitting off of bromine as shown by the negative response to the fluorescein test. Possibly, the partial reactions

$$3\ Nb_2O_5 + KBr \rightarrow KBrO_3 + 6\ NbO_2, \qquad (7)$$

$$KBrO_3 \rightarrow KBr + 3\ O \qquad (8)$$

take place. Their sum gives (6), namely the decomposition reaction postulated for the fusion with zinc chloride.

The procedure given here is recommended for distinguishing between niobium and tantalum pentoxides. The latter remains unaltered in contact with fused zinc chloride. Similarly, there is no visible change in titanium-, zirconium-, thorium-, etc., oxides when they are exposed to molten zinc chloride. The test material should be freed of the oxides of molybdenum, tungsten, and vanadium before the test is tried. This removal is accomplished by digestion with ammonia and ammonium carbonate.

*Procedure:* A micro test tube is used. The sample is freed of acidic oxides if necessary. A little of the test material is then heated with several centigrams of zinc chloride over a free flame. A blue to blue-black precipitate is formed if $Nb_2O_5$ is present.

The niobium test was tried in the presence of tantalum oxide. Weighed amounts of the oxide were moistened with a drop of a solution of oxaloniobate, taken to dryness, and ignited. The zinc chloride fusion was conducted on the ignition residue. The test will reveal 10 $\mu$g niobium in the presence of 100 mg tantalum.


## Summary

Anhydrous hydrogen chloride, which is far more reactive than concentrated aqueous hydrochloric acid, is formed when solid zinc chloride or evaporation residues of its solutions are heated. Certain reactions, which cannot be accomplished with the concentrated aqueous acid, can be realized by fusion with zinc chloride. Detection of calcium, magnesium, ferrous iron, nickel, and potassium in silicates; differentiation of niobium and tantalum pentoxides, can be based on the ready decomposition of silicates and on a redox reaction of niobium pentoxide. Fusion with zinc chloride can release ferrous iron from acid-resistant minerals that contain no silica. All of these processes can be accomplished with slight amounts of sample and within the technique of spot test analysis.

## Zusammenfassung

Beim Erhitzen von festem Zinkchlorid oder Trockenrückständen von Zinkchloridlösungen entsteht wasserfreie Chlorwasserstoffsäure, die viel reaktionsfähiger ist als die konz. wäßrige Säure. Daher können durch Verschmelzen mit Zinkchlorid Reaktionen herbeigeführt werden, die mit konz. wäßriger Salzsäure nicht durchführbar sind. Auf der glatten Zersetzung von Silikaten sowie auf einer Redoxreaktion mit Niobpentoxyd lassen sich Nachweise von Calcium, Magnesium, Eisen(II), Nickel und Kalium in Silikaten, von Eisen(II) in säureresistenten kieselsäurefreien Mineralen sowie eine Unterscheidung der Pentoxyde von Niob und Tantal begründen. Die Nachweise sind mit minimalen Mengen Probematerial in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse ausführbar.

## Résumé

L'acide chlorhydrique anhydre qui est beaucoup plus réactif que ses solutions aqueuses concentrées se forme lorsque l'on chauffe du chlorure de zinc ou les résidus d'évaporation de ses solutions. Certaines réactions qui ne s'accomplissent pas en présence de l'acide aqueux concentré peuvent se réaliser par fusion avec le chlorure de zinc. La détection du calcium, du magnésium, du fer ferreux, du nickel et du potassium dans les silicates, la différentiation des pentoxydes de niobium et de tantale peuvent être effectuées grâce à la décomposition facile des silicates et à une réaction d'oxydoréduction du pentoxyde de niobium. La fusion avec le chlorure de zinc peut libérer le fer ferreux de minéraux ne contenant pas de silice et résistant aux acides. Toutes ces techniques sont applicables à de très faibles échantillons et dans le cadre de l'analyse par essais à la touche.

### Literature cited

[1] *F. A. Gooch* and *D. A. Kreider*, Z. anorg. Chem. **7**. 13 (1894); compare *C. R. Fresenius*, Qualitative Analysis, 19th Ed. New York: Brunswick. 1919. p. 444.

[2] Compare *F. Feigl*, Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 1952. p. 111.

[3] *F. Feigl* and *V. Gentil*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 435.

[4] *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. I. New York: Elsevier. 1954. p. 211.

[5] *G. Wittig*, *G. Keicher*, *A. Rückert* and *P. Raff*, Ann. **563**, 110 (1949).

[6] *F. Feigl*, l. c. 4, p. 154.

[7] *P. Wenger* and *R. Duckert*, Helv. Chim. Acta **27**, 757 (1944).

[8] *L. Tschugaeff* and *B. Orelkin*, Z. anorg. Chem. **89**, 401 (1914).

[9] *N. V. Sidgwick*, The Chemical Elements and Their Compounds, Vol. I. Oxford: 1951. p. 342.

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien

# Nachweis von Kohlenstoff in der Tüpfelanalyse*

Von

**F. Feigl** und **D. Goldstein**

*(Eingelangt am 6. Februar 1956)*

Der schnelle und eindeutige Nachweis von Kohlenstoff ist vor allem bei Materialprüfungen von Wichtigkeit. In Betracht kommen: Feststellung von Kohleneinschlüssen in Gesteinen; Nachweis von Ölen (Bitumen) und Humusstoffen in Bodenproben; Prüfung von mineralischem Staub und von Abdampfrückständen von Wasser auf organische Beimengungen. Da häufig mit einem geringen Kohlenstoffgehalt zu rechnen ist oder nur kleine Mengen Probematerial zur Verfügung stehen, sind empfindliche Nachweise erforderlich.

Für den Mikronachweis von Kohlenstoff hat *Emich*[1] ein Verfahren beschrieben, bei dem die Probe wie bei der elementaren Analyse im Sauerstoffstrom verbrannt wird, wonach das gebildete Kohlendioxyd durch die Trübung von Kalkwasser leicht nachweisbar ist. Durch dieses Verfahren sind bei Verwendung einer entsprechenden Apparatur noch Hundertstel Mikrogramm Kohlenstoff einwandfrei nachweisbar. Dies ist eines der eindrucksvollsten Beispiele für die Leistungsfähigkeit mikroanalytischer Methoden.

Der von *Emich* ausgearbeitete Nachweis ist bei Materialprüfungen von beschränkter Anwendbarkeit, weil er die Abwesenheit von Carbonaten voraussetzt, die bei Erhitzen Kohlendioxyd abspalten. Deshalb wurde versucht, ein Verfahren zu finden, das nicht auf dem Nachweis von durch Oxydation gebildetem Kohlendioxyd beruht. Naheliegend erschien die Verwertung von Redoxreaktionen, bei denen eine charakteristische Veränderung des jeweils verwendeten Oxydationsmittels erfolgt. Wegen der Unlöslichkeit organischer Verbindungen wurde weiterhin angestrebt,

---

* Herrn Prof. Dr. *Robert Strebinger* zum 70. Geburtstag gewidmet.

die erforderliche Oxydation ohne Beteiligung von Lösungsmitteln als Festkörperreaktion durch Erhitzen auszuführen.

Ausgangspunkt für diesbezügliche Versuche war eine Arbeit von *Strebinger*[2] über die nasse Verbrennung organischer Substanzen mit einem Jodsäure-Schwefelsäuregemisch, das auch die Grundlage für eine quantitative Bestimmung von Weinsäure gebildet hat[3]. Bei diesem Verfahren handelt es sich darum, daß Kohlenstoff und Wasserstoff (auch Stickstoff und Schwefel) in organischen Verbindungen durch Jodsäure zu Kohlendioxyd und Wasser usw. oxydiert werden und der Verbrauch an Jodsäure maßanalytisch bestimmt wird. Es wurde festgestellt, daß beim Erhitzen eines trockenen Gemisches organischer Substanzen mit Kaliumjodat eine weitgehende Oxydation erfolgt, was durch die Bildung von Kaliumjodid leicht erkennbar ist. Nach diesem Befund durfte erwartet werden, daß eine Oxydation organischer Verbindungen auch mit anderen hitzebeständigen, anorganischen Oxydationsmitteln herbeigeführt werden kann. Als wirksam erwiesen sich Chrom(VI)-oxyd (Bildung von Chromichromat), Silberarseniat (Bildung von elementarem Silber)[4] und Molybdän(VI)-oxyd (Bildung von Molybdänblau). Für den Nachweis von Kohlenstoff und organischen Verbindungen ist die Oxydation mit Kaliumjodat oder Molybdäntrioxyd empfehlenswert, die in der Technik der Tüpfelanalyse bequem durchführbar ist. Die Empfindlichkeit ist zwar weitaus geringer als beim Nachweis von *Emich*, dürfte jedoch für viele Zwecke ausreichend sein.

Bezüglich der hier verwerteten Redoxreaktionen sei bemerkt, daß Kaliumjodat und Molybdänoxyd während der Umsetzung ihre feste Form beibehalten. Der organische Partner reagiert in fester, geschmolzener oder verdampfter Form bzw. in Form seiner thermischen Spaltprodukte. Es handelt sich demnach um topochemische Reaktionen an der Oberfläche eines Festkörpers mit festen, geschmolzenen oder gasförmigen Partnern. Da bei Verwendung überschüssigen Kaliumjodats ein Schmelzen, Verdampfen oder eine Pyrolyse organischer Verbindungen nicht wahrnehmbar ist, besteht das Reaktionsbild einer Sinterung. Die Bezeichnung „Sinter-Oxydation" ist daher gerechtfertigt.

## I. Oxydation mit Kaliumjodat

Obwohl Kaliumjodat erst bei seinem Schmelzpunkt (560°) gemäß

$$KJO_3 \rightarrow KJ + 3\,O$$

unter Sauerstoffabgabe zerfällt, wirkt es überraschenderweise bei Kontakt mit organischen Verbindungen bereits bei 250° sehr merklich als Oxydationsmittel. Im Temperaturbereich von 300 bis 400° erfolgen Redoxreaktionen innerhalb weniger Minuten, wobei das Ausmaß der Umsetzung

vom Mischungsverhältnis abhängt. Bei einem Überschuß an organischer Substanz ist vollständige Reduktion des Kaliumjodats zu erzielen, während mit überschüssigem Jodat stets ein Gemenge mit Jodid hinterbleibt. Der Eintritt der Redoxreaktion ist leicht daran zu erkennen, daß nach Aufnahme des Sinterrückstandes in Wasser und Ansäuern mit verd. Säure Jodabscheidung erfolgt.

*Arbeitsweise:* In einer Mikroeprouvette wird eine kleine Menge der festen Substanz mit einigen cg Kaliumjodat und 1 bis 2 Tropfen Wasser verrührt und zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wird mit etwas gepulvertem Kaliumjodat bedeckt und die Eprouvette für 5 Minuten in einem elektrischen Heizofen auf 300 bis 400° erhitzt. Nach Abkühlen wird ein Tropfen Stärkelösung und ein Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) zugesetzt. Der positive Ausfall des Nachweises ist an einer Blaufärbung zu erkennen. Es ist empfehlenswert, mit der annähernd gleichen Menge Kaliumjodat eine Vergleichsprobe anzustellen, weil Kaliumjodat häufig Spuren Jodid enthält.

Es waren nachweisbar:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $\mu$g | Kohlenstoff | in | Mannit |
| 3 | „ | „ | „ | Salicylsäure |
| 0,5 | „ | „ | „ | Sebazin |
| 2 | „ | „ | „ | Zitronensäure |
| 3 | „ | „ | „ | Theobromin |
| 1,5 | „ | „ | „ | Rohrzucker |
| 2 | „ | „ | „ | Sulfosalicylsäure |
| 3 | „ | „ | „ | Nitroalizarin |
| 3 | „ | „ | „ | Benzoinoxim |
| 6 | „ | „ | „ | Thionalid |

Ohne Ermittlung der Erfassungsgrenzen wurden geprüft und zeigten einen positiven Ausfall der Reaktion die folgenden Verbindungen: Natriumacetat, Nickeldimethylglyoxim, Kobalt(III)-$\alpha$-nitroso-$\beta$-naphthol, Aluminium(Ca,Mg)-oxinat, Zirkoniummandelat und Bariumrhodizonat.

## II. Oxydation mit Molybdänoxyd

Molybdänoxyd ist bei höherer Temperatur ein sehr starkes Oxydationsmittel, was sich daran zeigt, daß Gemische mit Natriumsulfit oder Natriumarsenit beim Erhitzen tiefblau werden (Bildung von sog. Molybdänblau). Es handelt sich hierbei unzweifelhaft um eine Redoxreaktion zwischen zwei Festkörpern an ihrer Berührungsstelle. Molybdänblau entsteht auch bei Erhitzen eines Gemisches von Molybdänoxyd und Ammoniumsalzen auf zirka 300 bis 400°. Es ist demnach möglich, daß eine Redoxreaktion von thermisch abgespaltenem Ammoniak mit Molybdänoxyd erfolgt, gemäß

$$2\,NH_3 + 2\,MoO_3 \rightarrow 3\,H_2O + N_2 + Mo_2O_3.$$

Diese Reaktion kommt auch bei Kontakt von trockenem Ammoniak mit erhitztem Molybdänoxyd* zustande. Nach dem Verhalten von Molybdänoxyd gegenüber festen und gasförmigen anorganischen Verbindungen darf angenommen werden, daß Redoxreaktionen mit festen, geschmolzenen und gasförmigen organischen Verbindungen eintreten, die zu Molybdänblau führen.

*Arbeitsweise:* Ein Hartglasröhrchen (zirka 75 × 7 mm), das an einem Ende geschlossen ist, wird als Reaktionsgefäß verwendet. Eine kleine Menge der festen Probe wird in die Eprouvette gebracht oder ein Tropfen der Probelösung in ihr zur Trockne verdampft. Die Eprouvette wird dann bis zur Hälfte mit feingepulvertem Molybdäntrioxyd** gefüllt und mit einer Saugpumpe verbunden. Nachdem die Luft entfernt ist, wird die schräggeklemmte Eprouvette während 1 bis 2 Minuten über einem kleinen Bunsenbrenner derartig erhitzt, daß erst der obere Teil des Molybdänoxyds erhitzt wird und dann der untere. Ist verbrennbares Material anwesend, so erscheint am Berührungspunkt mit dem hellgelben Molybdänoxyd eine blaue Zone. Das Ausmaß und die Farbintensität der blauen Zone variieren entsprechend dem Kohlenstoffgehalt des Probematerials. Eine Blindprobe ist empfehlenswert, wenn auf Spuren organischen Materials geprüft werden soll.

Es waren nachweisbar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5 $\mu$g | Kohlenstoff | in | Mannit und Rohrzucker |
| 1 „ | „ | „ | Harnstoff |
| 3 „ | „ | „ | Salicylsäure |
| 8 „ | „ | „ | Zitronensäure |

Es ist bemerkenswert, daß ein Mikrotröpfchen Alkohol, Äther, Aceton oder Benzol nach dem obigen Verfahren eine außerordentlich starke Molybdänblaureaktion bewirkt.

Bei Anwendung der unter I. und II. beschriebenen Verfahren dürfen natürlich keine anorganischen reduzierenden Verbindungen zugegen sein. Man kann Sulfite, Sulfide, Eisen(II)-verbindungen usw. leicht durch Abdampfen der Probe mit Wasserstoffperoxyd entfernen.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit.

## Zusammenfassung

Beim Erhitzen trockener Gemische organischer Verbindungen mit Kaliumjodat oder Molybdän(VI)-oxyd erfolgen Redoxreaktionen, wobei

* Die vorübergehende Blaufärbung beim Erhitzen von festem Ammoniummolybdat beruht offenbar gleichfalls auf der Redoxreaktion zwischen Ammoniak und Molybdänoxyd.

** Gut geeignet ist „Molybdic acid, Powder-Special, C. P. Baker's analyzed". Das Produkt ist vor Anwendung gelinde auszuglühen.

Kaliumjodid bzw. Molybdänblau entsteht. Da diese Reaktionsprodukte leicht erkennbar sind, kann die Sinteroxydation in der Tüpfelanalyse zum Nachweis von Kohlenstoff und organischen Verbindungen verwendet werden. Die erreichbaren Erfassungsgrenzen (auf Kohlenstoff bezogen) liegen zwischen 0,5 und 8 $\mu$g.

**Summary**

When heating dry mixtures of organic compounds with potassium iodate or molybdenum oxide, redox reactions occur and potassium iodide or molybdenum blue respectively are formed. Since the reaction products are easy to recognize, the sinter oxydation may be used in spot test analysis for the detection of carbon and organic compounds. The identification limits (relative to Carbon) range between 0.5–8 $\mu$g.

**Résumé**

Lorsqu'on chauffe des mélanges secs de combinaisons organiques en présence d'iodate de potassium ou d'oxyde de molybdène (VI) il se produit des réactions d'oxydoréduction au cours desquelles se forme de l'iodure de potassium ou du bleu de molybdène. Ces produits étant aisément reconnaissables, il en résulte que l'oxydation par frittage est susceptible d'être employée dans l'analyse à la touche pour l'identification du carbone et des combinaisons organiques. Les limites de sensibilité (rapportées au carbone) sont comprises entre 0,5 et 8 $\mu$g.

**Literatur**

[1] *F. Emich*, Z. analyt. Chem. **56**, 1 (1917).
[2] *R. Strebinger*, Z. analyt. Chem. **58**, 97 (1919).
[3] *R. Strebinger* und *J. Wolfram*, Österr. Chem.-Ztg. **26**, 156 (1923).
[4] Vgl. *F. Feigl*, Spot Tests, Bd. II. New York: Elsevier. 1954. S. 59.

# Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

## Kommission für die Standardisierung mikrochemischer Apparate und Geräte

Sowohl in den Vereinigten Staaten von Amerika als auch in England bestehen schon seit längerer Zeit Kommissionen für die Standardisierung mikrochemischer Apparate und leisten erfolgreiche Arbeit. Im Rahmen der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie wurde ebenfalls eine solche Kommission gebildet, die sich die Lösung ähnlicher Aufgaben zum Ziele setzte.

Schon in der ersten Arbeitssitzung wurde festgestellt, daß jede Normierung mikrochemischer Apparate bei den einfachsten Geräten zu beginnen hat. Es war deshalb vorgesehen, zunächst mit der Ausarbeitung von Normvorschlägen für solche Geräte zu beginnen, die für einfachste chemische Operationen verwendet werden. Parallel zu dieser Tätigkeit wurde probeweise eine Fragebogenaktion in die Wege geleitet, durch die für rein statistische Zwecke möglichst genaue und detaillierte Angaben über die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes erfaßt werden sollten. Gleichzeitig wurde so versucht, die zur Mitarbeit bereiten Laboratorien kennenzulernen. Des weiteren ergab sich schon aus der Auswertung dieses ersten Fragebogens, daß die Standardisierung mikroanalytischer Methoden eine sehr schwierige Aufgabe ist und daß der eingeschlagene Weg, nämlich zunächst nur *Geräte* zur Normierung vorzuschlagen, deren allgemeine Verwendung außer Zweifel steht, der richtige ist.

Es gelang uns ferner, sowohl die „Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker" als auch das „Groupement Belge de microchimistes" für die Tätigkeit der österreichischen Standardisierungskommission zu interessieren. Weitere Länder werden sicher folgen, so daß wir hoffen können, durch rege Zusammenarbeit in nächster Zeit Normvorschläge ausarbeiten zu können, die nicht nur für Österreich, sondern auch für andere europäische Länder Gültigkeit haben.

Diese Normvorschläge sollen ermöglichen, daß jeder Mikrochemiker stets einwandfreie Geräte zur Verfügung hat, so daß letztlich die Arbeit jedes einzelnen erleichtert wird. Aus diesem Grunde ersuchen wir alle Kollegen um Unterstützung unserer Bestrebungen und um rege Mitarbeit.

Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach*, Präsident
Dr. *W. Bacher*
*A. Haack*
Priv. Doz. Dr. *W. Leithe*
Dr. *W. Schöniger*, Sekretär.

## Normvorschlag Nr. 1

### *1. Präzisions-Auswaschpipette nach Pregl*

Die Präzisionsauswaschpipette dient zum genauen Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen[1–6]. Nach dem Auslaufen der gemessenen Flüssigkeit wird von oben her durch eine trichterförmige Erweiterung der Benetzungsrückstand von der Glaswand abgespült.

Für Pipetten von 0,1, 0,2, 0,5, 1 und 2 ml Inhalt gelten die in Abb. 1 angegebenen Maße.

Der zylindrische Pipettenkörper hat für die einzelnen Volumina folgende Dimensionen (s. untenstehende Tabelle).

Die Kapillare ist auf einer Seite zur besseren Ablesung weiß belegt. Sie ist mit einer Millimeterteilung versehen. Der mittlere Teilstrich (Ringmarke) dient als Nullmarke. Ober- bzw. unterhalb desselben sind je fünf Teilstriche angebracht. Der Durchmesser der Kapillare ist so zu wählen, daß 1 mm einem Volumen von 0,2 $\mu$l entspricht.

Auf das Saugrohr sind vom Hersteller die Inhaltsangabe (gemäß Bezeichnung in der Tabelle) sowie die Eichtemperatur und eine fortlaufende Nummer anzubringen.

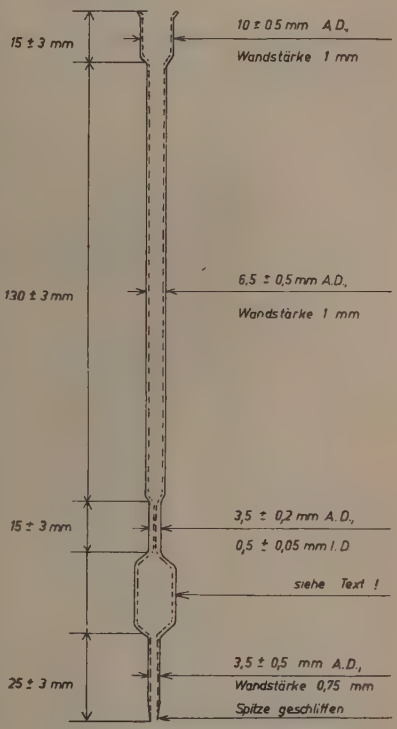



Abb. 1. Präzisions-Auswaschpipette.

Den Pipetten soll ein Prüfschein beigelegt sein, aus dem der genaue Inhalt in ml (auf 0,0001 ml abgerundet) bei 20° C und der Inhalt eines

| Inhalt | 0,1 ml | 0,2 ml | 0,5 ml | 1 ml | 2 ml |
|---|---|---|---|---|---|
| Länge in mm .... | 12 ± 3 | 14 ± 3 | 17 ± 3 | 22 ± 3 | 25 ± 3 |
| Außendurchmesser in mm ..... | 6 ± 0,5 | 6,5 ± 0,5 | 8 ± 0,5 | 10,5 ± 0,5 | 12,5 ± 0,5 |
| Innendurchmesser in mm ..... | 3 ± 0,2 | 4,5 ± 0,2 | 6 ± 0,5 | 8 ± 0,5 | 10 ± 0,5 |

Millimeters der Kapillare ersichtlich sind. Es ist aber auch zulässig, am Saugrohr die genaue Inhaltsangabe einzuätzen. In diesem Falle braucht kein Eichschein beigegeben zu werden, ebenso entfällt die Anbringung einer fortlaufenden Nummer am Saugrohr.

### *2. Präzisionswägepipette nach Pregl*

Präzisionswägepipetten dienen zur raschen und genauen Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und Lösungen[7–14]. Die Pipetten werden durch Aufsaugen gefüllt, ein Umleeren der zu untersuchenden Flüssigkeit entfällt daher.

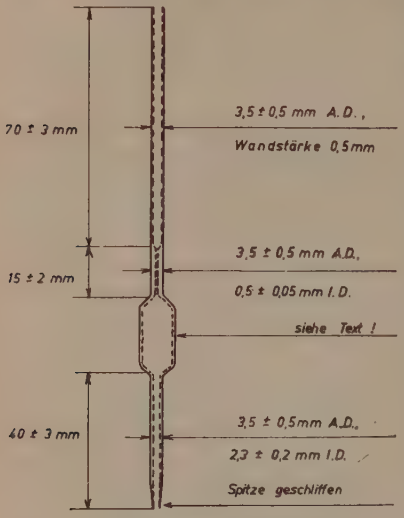



Abb. 2. Präzisions-Wägepipette.

Für die Herstellung von Pipetten von 0,15, 0,5 und 1 ml Inhalt gelten die in Abb. 2 angegebenen Maße.

Der Pipettenkörper ist bei Pipetten von 0,15 ml Inhalt kugelförmig, bei solchen von 0,5 und 1 ml Inhalt zylindrisch.

Die Abmessungen der Wägepipetten sind so gewählt, daß bei wäßrigen Lösungen oder Flüssigkeiten, deren spezifische Gewichte und Oberflächenspannungen nicht wesentlich von denen des Wassers abweichen, die Pipetten auch im gefüllten Zustand senkrecht gehalten und getragen werden können.

Die auf einer Seite weißbelegte Kapillare ist mit 10 Teilstrichen von 1 mm Abstand zu versehen (mittlerer Teilstrich ringförmig = Nullmarke).

Auf dem Pipettenkörper ist lediglich die Nummer des Herstellers anzubringen. Diese darf nicht geätzt sein, damit sich in den Vertiefungen kein Schmutz ansammeln kann. Den Pipetten muß ein Prüfschein des Herstellers beigelegt sein, der folgende Angaben enthalten soll:

Inhalt der Pipette bei 20° C in ml, auf 0,0001 ml abgerundet;

| Inhalt | 0,15 ml | 0,5 ml | 1 ml |
|---|---|---|---|
| Länge in mm | 7,5 ± 0,5 | 17 ± 3 | 22 ± 3 |
| Außendurchmesser in mm | | 8 ± 0,5 | 10,5 ± 0,5 |
| Innendurchmesser in mm | 5 ± 0,2 | 6 ± 0,2 | 8,5 ± 0,2 |

Inhalt eines Millimeters der Kapillare;

Leergewicht der Pipette in g, abgerundet auf 0,001 g.

Die Pipetten sind auf Einguß zu eichen. Eine Einstellung der genauen Volumina (0,15, 0,5 und 1 ml) ist nicht erforderlich, doch muß die Pipette vor der Eichung bis nahe an den Erweichungspunkt des Glases erhitzt und langsam abgekühlt werden, um eine spätere Volumveränderung weitestgehend zu vermeiden.

### *3. Präzisionspipette mit automatischem Nullpunkt*

Diese Pipetten dienen zum raschen und genauen Abmessen von 1, 2, 5 und 10 ml Flüssigkeit. Einstellung auf eine Nullmarke ist nicht erforderlich.

Für die Herstellung gelten die in Abb. 3 angegebenen Maße, die Abmessungen des Pipettenkörpers (1 und 2 ml zylindrisch, 5 und 10 ml kugelförmig) sind aus folgender Zusammenstellung zu entnehmen (s. untenstehende Tabelle).

Die Kapillare ist auf einer Seite weiß belegt. Sie muß so dimensioniert sein, daß sich der Spiegel einer Flüssigkeit oder Lösung, deren spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung nicht wesentlich von den Werten des Wassers abweichen, stets auf den gleichen Punkt einstellt.

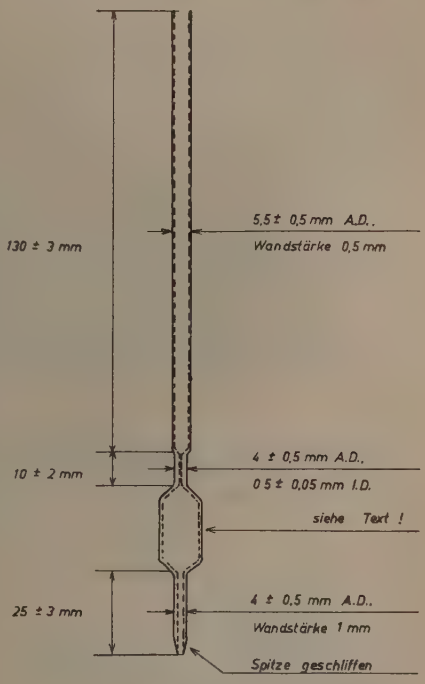



Abb. 3. Präzisionspipette mit automatischem Nullpunkt.

Auf dem Pipettenkörper ist vom Hersteller der Inhalt sowie der Vermerk „Ausblasen" anzubringen.

Die gefüllte Pipette kann ohne oberen Verschluß senkrecht gehalten

| Inhalt | 1 ml | 2 ml | 5 ml | 10 ml |
|---|---|---|---|---|
| Länge in mm | 22 ± 5 | 25 ± 5 | 22,5 ± 0,5 | 28,5 ± 0,5 |
| Außendurchmesser in mm | 9,5 ± 0,5 | 12,5 ± 0,5 | | |
| Innendurchmesser in mm | 7,5 ± 0,5 | 10,5 ± 0,5 | 20,5 ± 0,5 | 26,5 ± 0,5 |

werden. Das Entleeren erfolgt durch leichtes Klopfen auf die senkrecht gehaltene Pipette. Nach dem Ausfließen wird nach 15 Sekunden ausgeblasen. Beim Füllen darf nicht wesentlich über die Kapillare aufgesaugt werden.

### Literatur

[1] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl., neubearbeitet von Dr. *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1949. S. 110.
[2] *G. Gorbach*, Z. Unters. Lebensmittel **87**, 201 (1943).
[3] *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **52**, 405 (1950).
[4] *G. Gorbach*, Z. Unters. Lebensmittel **95**, 165 (1952).
[5] *G. Gorbach* und *P. Schäfer*, Z. Unters. Lebensmittel **95**, 168 (1952).
[6] *G. Gorbach*, Z. Unters. Lebensmittel **95**, 231 (1952).
[7] *F. Pregl*, Wr. Klin. Wschr. **38**, 663 (1925).
[8] *F. Rappaport*, Mikrochemie des Blutes. Wien: E. Haim. 1935. S. 1.
[9] l. c. [1], S. 308.
[10] *H. Janistyn*, Dtsch. Parfumerie-Ztg. **23**, 278 (1937).
[11] *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **53**, 3 (1951).
[12] *Th. Leipert*, *W. Piringer* und *W. Pilgerstorfer*, Laboratoriumsdiagnostik. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1953. S. 93, 229, 277, 479, 509.
[13] *A. Haack* und *G. Wieser*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 117.
[14] *H. Scheid*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 308.

## Commission for Determination of Trace Elements in Food

of the Food Division, International Union of Pure and Applied Chemistry

*Report on activities 1954/1955*

Members of the Commission are:

Prof. *R. Cultrera*, Parma.
Prof. Ing. *A. R. Deschreider*, Brussels.
Prof. Dr. *W. Diemair*, Frankfurt am Main.
Prof. Dr. *J. F. Reith*, Utrecht (Chairman).
Dr. *G. Taylor*, London.
Dr. *L. Truffert*, Paris.
Dr. *H. J. Wichmann*, Rugby, Tennessee, U. S. A.

The Commission agreed on several general principles:

The aim of the Commission is to propose methods for furthering international commerce. It is hoped that the I. U. P. A. C. methods will be mentioned in commercial contracts.

Since the methods are likely to be used in cases of arbitration, they must be specific, and give reproducible results; simplicity is a less important requirement. If anybody wants a "Shortcut" method, he must compose it on his own responsibility. The methods must contain all details that may influence the results.

When used in arbitration, no changes in the method are permissible. If an improvement in the method is wanted, it may be proposed to the Commission.

The Commission does not intend to devise new methods, but it may study details experimentally. Collaborative analyses on the same samples are important.

Emission-spectrographical methods do not seem suitable for the purpose. In some countries the polarograph generally is not available in official and industrial laboratories. Methods based on the use of organic reagents are preferred by the Commission. Some trace elements (e. g. tin), however, cannot be specifically determined with an organic reagent, in wich case a polarographic or other method must be chosen.

Before the Commission choses a method for the determination of a trace element, a member of the Commission will prepare a review of literature available on the methods for that element. The other members will send him all references on the subject they possess; he himself will consult journals and abstracts to ensure complete documentation. He will collect reprints or photocopies of the articles. He will write a critical review and propose a method to the Commission.

The following members of the Commission have undertaken to study specific trace elements: Dr. *Wichmann*, Lead; Ing. *Deschreider*, Tin; Prof. *Reith*, Mercury; Dr. *Diemair*, Zinc.

The "wet destruction" of organic materials by means of nitric and sulphuric acids seems safe for most trace elements. Dry ashing of organic materials often causes losses, e. g. of mercury, arsenic and copper. There is evidence that no lead is lost in careful incineration at temperatures below 500° C.

Precipitates can absorb metals and cause low results. This point will experimentally be studied by the Commission.

The members of the Commission agreed in principle with a draft of a carbamate-versenate-method for copper. Collaborative analysis of samples using the method are not yet finished.

Discussions on a method for lead are proceeding.

The determination of lead with dithizone according to *Snyder* and the reversion method with dithizone according to *Irving* and *Butler* are being studied.

Address for correspondence
Prof. Dr. *J. F. Reith*, Department of Food Chemistry and Toxicology of the University, Catharijne Singel 60, Utrecht, Holland

## The Society for Analytical Chemistry

### Ordinary Meeting of the Midlands Section

An ordinary meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, November 9th, 1955, in the Mason Lecture Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham, 3. The Chair was taken by Dr. *S. H. Jenkins*, F. R. I. C.

A discussion on "*Spectrophotometric Titrations*" was opened by *R. A. Chalmers*, B. Sc. (Durham University) and *S. J. Clark*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (British Nylon Spinners, Pontypool, Mon.). The points introduced by the speakers are given in the summaries below.

*Summaries*

Mr. *R. A. Chalmers* — It is possible to classify spectrophotometric titrations according to the component of which the extinction is measured, and to predict from theory the conditions necessary for a satisfactory end-point to be obtained. Spectrophotometric titrations seem to be particularly suitable for development as automatic or semi-automatic methods.

Dr. *S. J. Clark* — Some advantages of spectrophotometric detection of the end-point of a titration are considered and practical examples are described.

1. Milligram amounts of weak organic acids and bases may be titrated accurately and precisely by this technique. The method is in routine use for the determination of neutralisation equivalents of such compounds.

2. The ultramicro-determination of nitrogen may be achieved by *Kjeldahl* digestion followed by oxidimetric determination of the ammonia formed. Spectrophotometric titration allows the use of solutions as dilute as $10^{-4}$ *M*.

3. Turbidimetric and nephelometric titrations were considered; the nephelometric titration of potassium was described.

4. The conversion of a commercial spectrophotometer was described, together with some of the difficulties which arise when this instrument is used for turbidimetric titration.

## London Discussion Meeting of the Microchemistry Group

The third London Discussion Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held on Wednesday, 9th November, 1955, at 6.30 p. m. in the restaurant room of "The Feathers", Tudor Street, London E. C. 4. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Dr. *G. F. Hodsman*.

The subject was: *The Determination of Carbon and Hydrogen* and the discussion was opened by Mr. *G. Ingram*, A. R. I. C., and Mrs. *D. E. Butterworth*.

## Special Meeting of the Society

A Special Meeting of the Society was held at 7.30 p. m. on Tuesday, November 29th, 1955, in the Beveridge Hall, University of London Senate House, London, W. C. 1. The Chair was taken by the President, Dr. *K. A. Williams*, F. R. I. C., A. Inst. P., M. Inst. Pet., and there was an audience of 160.

A lecture was given by Professor *J. Heyrovský*, D. Sc., Ph. D. (The Central Institute of Polarography, Prague) on "*The Development of Polarographic Analysis*".

The subject was treated under the following main headings: types of mercury capillary electrodes; direct and indirect polarographic determination; conversion of inactive substances into depolarisers; subtractive and derivative polarography; continuous recording of the mean current or the current-voltage curves with special electrodes; the use of non-aqueous solutions; polarometric titrations; chromatopolarography; cathode-ray polarographs; the electronic polaroscope based on potential-time curves produced with alternating current.

## Joint Meeting

A special Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held jointly with the Birmingham and Midlands Section of

the Royal Institute of Chemistry on Friday, November 25th, 1955, at 6 p. m. in the Main Chemistry Theatre, The University, Edgbaston, Birmingham 15. The Chair was taken by Professor *M. Stacey*, D. Sc., F. R. S.

A lecture entitled "Modern Trends of Polarographic Analysis" was given by Professor *J. Heyrovský*, Ph. D., D. Sc. (Central Institute of Polarography, Prague).

## Annual General Meeting of the Physical Methods Group

The Eleventh Annual General Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London W. 1, on Wednesday, November 30th, 1955, at 6.45 p. m. Mr. *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C., was in the Chair.

The following Officers were elected for the forthcoming year:

*Chairman:* Dr. *J. E. Page*, F. R. I. C.

*Vice Chairman:* Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P.

*Hon. Secretary & Treasurer:* Mr. *L. Brealey*, B. Sc., 417, High Road, Chilwell, Notts.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Society, organised by the Physical Methods Group. The Chair was taken by the President, Dr. *K. A. Williams*, F. R. I. C., A. Inst. P., M. Inst. Pet., and Mr. *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C. (A. E. R. E., Harwell), retiring chairman of the Group, gave an address on "*Atomic Energy and the Analyst*".

# Buchbesprechungen

*A. Bracken:* **The Chemistry of Micro-Organisms.** 1. Bd., VII, 343 S. London: Sir Isaac Pitman and Sons, Ltd. 1955. 30/- net.

Der Stoffwechsel der Mikroorganismen ist nicht nur wegen der dabei gelegentlich entstehenden, toxisch wirkenden Produkte von großem Interesse, sondern ist für Mensch, Tier und Pflanze von lebensnotwendiger Bedeutung. Die Kenntnis der chemischen Natur der dabei vor sich gehenden Assimilations- und Dissimilationsvorgänge sind von wesentlicher Bedeutung für viele therapeutische Probleme, für Belange der Gärungsindustrie, der Nahrungsmittelchemie, des Molkereiwesens usw. Aber auch der Analytiker bedient sich in zunehmendem Maße der oft höchst selektiven Fähigkeiten der Bakterien in der Weise, daß er Bestandteile schwer trennbarer Gemische durch mikrobiologische Umwandlung in quantitativ erfaßbare Derivate überführt. Immer mehr Anklang finden auch die hochempfindlichen Aminosäure- und Vitaminbestimmungsmethoden auf mikrobiologischem Wege.

Der Autor des vorliegenden Buches wendet sich in erster Linie an den Chemiker und bietet diesem in klarer, übersichtlicher Form Einblick in den derzeitigen Stand der Bakterienchemie. Allerdings sind Grundkenntnisse der Mikrobiologie Voraussetzung. Über die Zusammenhänge zwischen Bakterienstoffwechsel und Fermentwirkung wird ebenso eingehend berichtet, wie über die chemische Natur der Antibiotika. Einige Kapitel sind den bisher aus Mikroorganismen isolierten Substanzen und Pigmenten gewidmet. Die derzeit aktuellen Probleme der Mikrobiologie, wie Mutation, Symbiose und Parasitismus sowie die Milieubedingungen der Mikroorganismen, werden vom chemischen Standpunkt aus besprochen. Neben diesen wichtigsten Kapiteln werden zahlreiche andere Probleme der Bakterienchemie erörtert. Jedes einzelne Kapitel ist mit reichlichen Literaturangaben versehen. *W. Stöckl*-Wien

*Clément Duval:* **Traité de Micro-Analyse Minérale.** 2. Bd., 59 Abb. 448 S. Paris: Presses Scientifiques Internationales. 1955.

Im zweiten Band dieses Werkes wird die qualitative und quantitative Mikroanalyse der Elemente der Gruppen III A, IV A, VI A und VII A ausführlich behandelt; er umfaßt also die Elemente Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Pa, Cr, Mo, W, U — Cf, Mn, Tc, Re.

Auch diesmal hat es der Verfasser vermieden, ein bloß kompilatorisches Werk zu schreiben. Es wurden vielmehr — unter Verzicht auf unbedingte Vollständigkeit — nur Methoden aufgenommen, die im Laboratorium des Verfassers von ihm und seinen Mitarbeitern überprüft wurden. Eine Ausnahme macht nur das Kapitel Transurane, das nicht nach eigenen Erfahrungen, sondern nach den im Literaturverzeichnis angegebenen amerikanischen Berichten und Veröffentlichungen bearbeitet wurde. Auf dieses Kapitel sei

besonders aufmerksam gemacht, denn es bringt viel mehr als die analytische Chemie der Transurane. Hier liegt m. W. die erste übersichtliche Darstellung der Chemie der Transurane vor und dafür wird jeder Chemiker dem Verfasser dankbar sein, da die erwähnten Originalberichte doch nicht so leicht zugänglich sind.

Wie schon im ersten Band, ist auch im zweiten jedes Kapitel nach folgendem Schema aufgebaut: Natürliches Vorkommen — Eigenschaften des Elementes, seiner Verbindungen und Ionen — Herstellung einer Standardlösung — Vorkommen in technischen und künstlichen Produkten — Lösen — Trennungen — Chromatographie — Elektrochromatographie — Ionenaustausch — Perlenreaktionen — Flammenfärbungen — Verhalten vor dem Lötrohr — Absorptionsspektren — Ramanspektren — Emissionsspektren — Reaktionen unter dem Mikroskop — Reaktionen auf dem Tüpfelpapier, auf der Tüpfelplatte, in der Mikroeprouvette, im Mikrotiegel — Verhalten unter dem Fluoreszenzmikroskop — Polarographie — Gravimetrie — Elektrolyse — Maßanalyse einschließlich Konduktometrie, Potentiometrie und Amperometrie — Gasanalyse — Kolorimetrie — Spektrographie und Radioaktivität.

Das Festhalten an diesem Einteilungsprinzip ergibt eine ausgezeichnete Übersichtlichkeit des Werkes, zu der auch die am Schluß jeden Kapitels gebrachte Literaturübersicht wesentlich beiträgt. Dazu ist noch im besonderen darauf hinzuweisen, daß die Literatur bis Ende 1954 (!) nicht nur erfaßt, sondern auch gelesen wurde. Schon diese Tatsache allein ringt ehrliche Bewunderung ab sowohl wegen der rein physischen Leistung, aber auch wegen der Ökonomie der Arbeit.

Es würde zu weit führen, einzelnes herauszugreifen, es genüge hier der Hinweis, daß Ref. sich an Stichproben überzeugen konnte, daß der Verfasser auf keine einigermaßen wichtige Frage die Antwort schuldig bleibt.

Daß bei der Beurteilung der gravimetrischen Methoden als höchstes Kriterium das Verhalten auf der Thermowaage hingestellt wird, ist bei der gewollt subjektiven Darstellungsart verständlich, wenn auch Erfahrungen von anderer Seite dafür zu sprechen scheinen, daß die Thermowaage vielleicht doch nicht die ultima ratio der Gravimetrie sei. Bei der Anlage des Werkes ist es selbstverständlich, daß besondere Spezialkapitel nicht in extenso abgehandelt werden konnten, doch wird dies kaum als störend empfunden werden, da es durch den Vorteil einer modernen Darstellung der analytischen Chemie weitestgehend kompensiert wird.

Ref. ist überzeugt, daß kein analytisches Laboratorium dieses interessante Werk wird entbehren wollen, das durch zwei weitere Bände in kürzester Zeit vollständig vorliegen wird. *W. Prodinger*-Wien

*W. Lipp:* **Histochemische Methoden.** Eine Sammlung. Lieferung VIII. München: R. Oldenbourg. 1955. Je Lief. DM 6.—.

Im Rahmen dieser Sammlung ist in bewährter übersichtlicher Form nunmehr schon die 8. Lieferung erschienen und die exakt beschriebenen Methoden sind auch diesmal ausführlich mit Literaturhinweisen versehen. In den einzelnen Abschnitten werden Reaktionen zum Nachweis der Proteine und dabei speziell der basischen Eiweißkörper sowie einige histochemische Reaktionen von Glykogen mit Jod angeführt. Besonders sei vermerkt, daß der Autor stets auf eventuelle Schwierigkeiten bei den einzelnen Methoden hinweist, wodurch dem auf histochemischem Gebiete weniger Erfahrenen viel Mühe und Zeit erspart wird. *W. Stöckl*-Wien

*Hans Vogel:* **Chemie und Technik der Vitamine.** 3. Auflage. Bearbeitet von Doz. Dr. Heinrich *Knobloch*. Zwei Bände. Zweiter Band. Die wasserlöslichen Vitamine. II. Teil, 1. Lief., 159 S. Stuttgart: F. Enke. 1955. DM 27.60.

Die vorliegende Lieferung enthält in der üblichen in dem Werk angewandten Einteilung:

1. Biotin (95 S). Die Literatur (427 Zitate) ist bis in die erste Hälfte 1955 berücksichtigt.

2. Nikotinsäureamid. Dieses (Vitamin PP) findet aber noch seine Fortsetzung in der nächsten Lieferung.

Der Referent hat seine bei der Besprechung früherer Lieferungen geäußerte gute Meinung nicht zu ändern. *F. Wessely*-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52